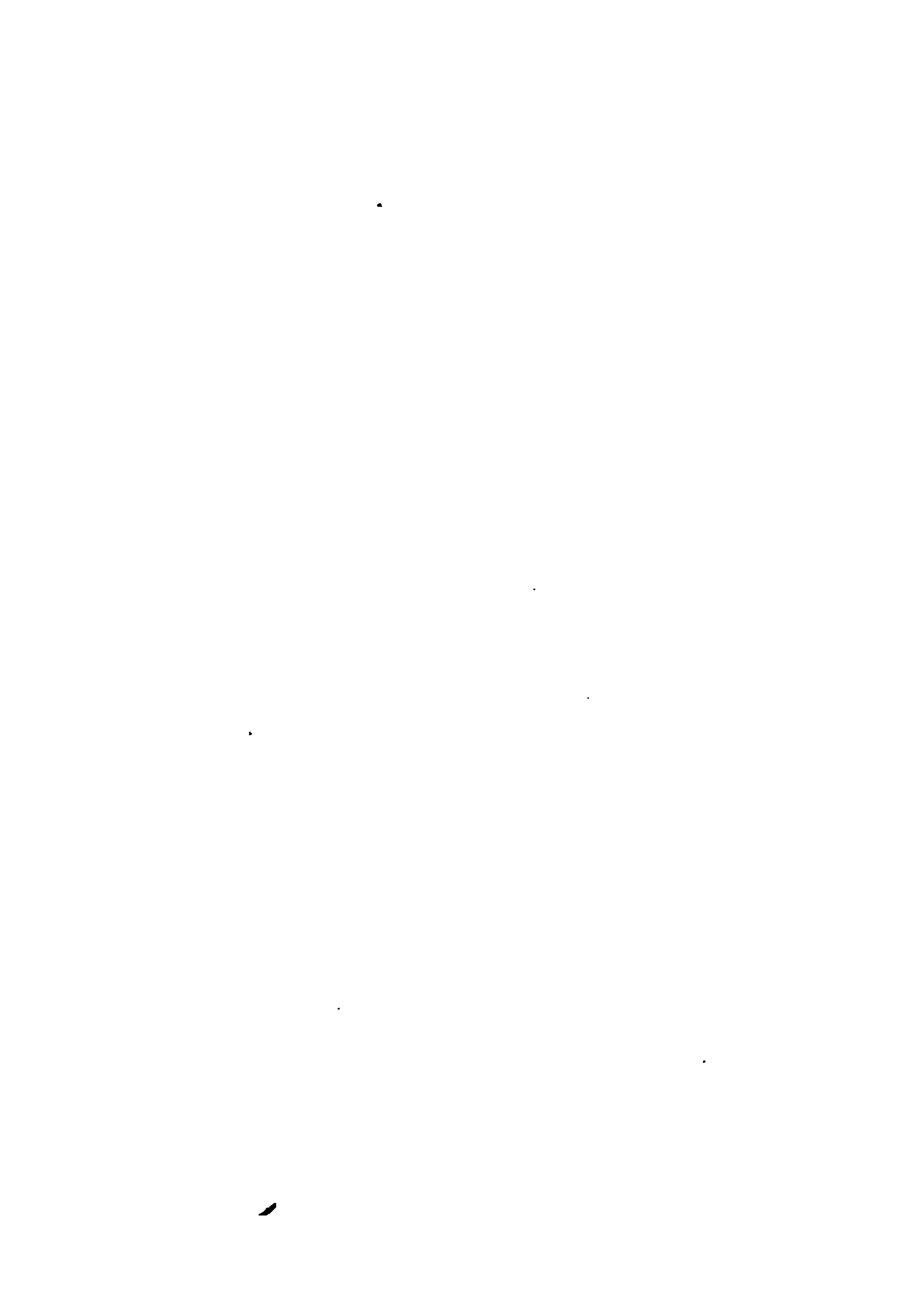

Stanford University Libraries
3 6105 000 649 694





ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXVI.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SECHSZEHNTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1849.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

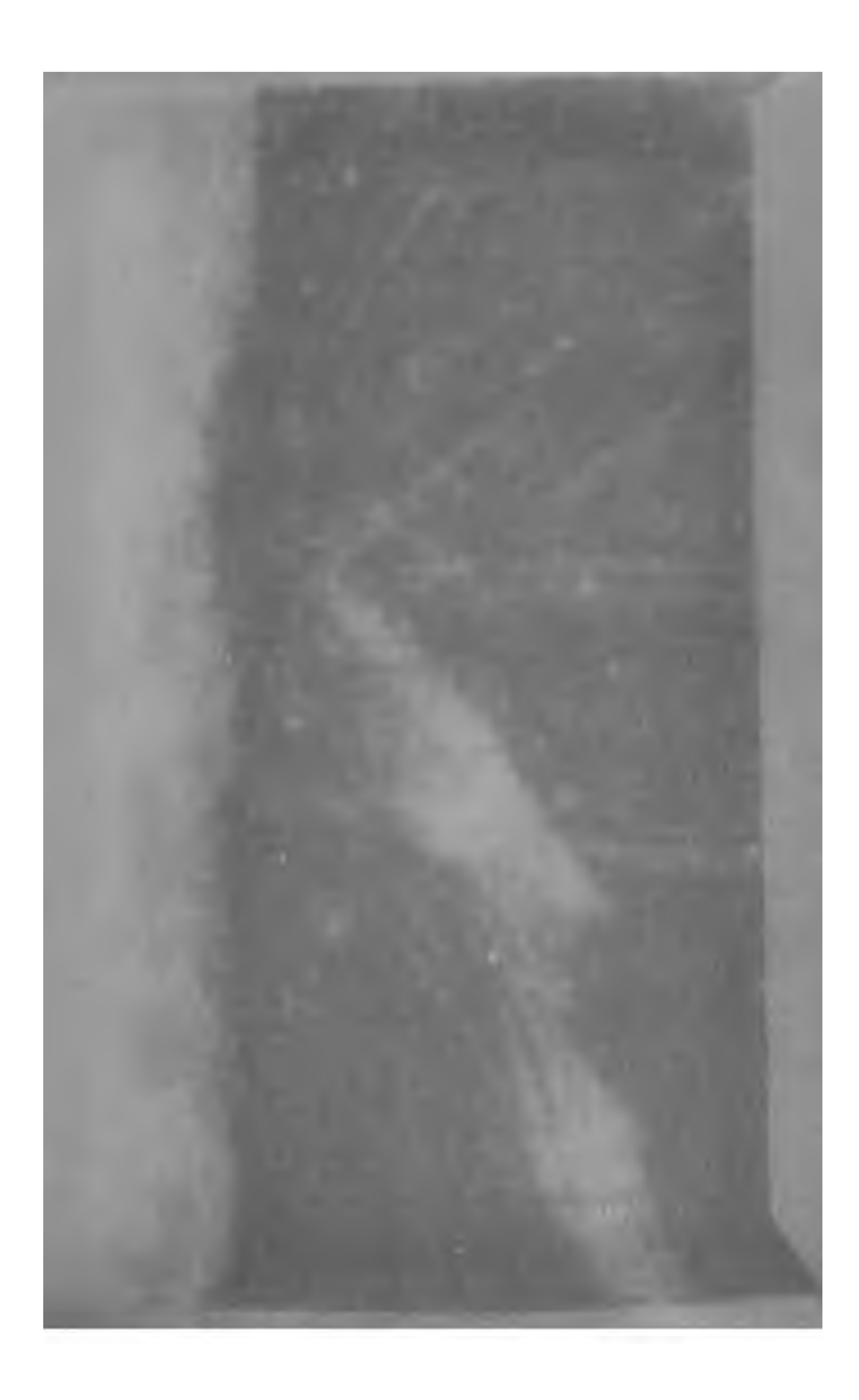
J. C. POGGENDORFF.

SECHS UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT ZWEI UND FÜNFZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1849.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXVI.

(*Geschlossen am* 10. *April* 1849.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 1. *Mai* 1849.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Clausius, Fig. 1, S. 172; Fig. 2, S. 182. — Haidinger, Fig. 3 und 4, S. 102; Fig. 5, S. 109. — Person, Fig. 6, S. 603. — Abich, das Kärtchen von Dagestan.

Taf. II. — Riefs, Fig. 1, S. 468; Fig. 2, S. 487; Fig. 3. S. 490. — Lenz, Fig. 4, S. 513. — Kirchhoff, Fig. 5, S. 413. — Schlagintweit Fig. 6, S. 456. — Sinsteden, Fig. 7 und 8, S. 528; Fig. 9, S. 532. — Schultze, Fig. 10, S. 604.

Berichtigung. In der Anmerkung auf S. 144 ist angegeben, dafs Wismuth und Antimon dimorph seyen, die künstlichen Krystalle dieser Metalle dem rhomboëdrischen, die natürlichen dem regulären System angehören. Diese Angabe mufs dahin berichtigt werden, dafs sowohl die künstlichen als die natürlichen Krystalle beider Metalle rhomboëdrisch sind. Vom Antimon ist dieses schon seit Mohs bekannt; vom Wismuth, dessen Krystalle bisher immer für Würfel galten, hat aber Prof. G. Rose erst kürzlich gezeigt, dafs es Rhomboëder von ungefähr $87\frac{1}{2}$ Grad sind. P.

1849. ANNALEN №. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVI.

I. *Ueber die isomeren Modificationen der Phosphorsäure, von Heinrich Rose.*

Es ist schon oft hervorgehoben worden, dafs keine Substanz in jeder Hinsicht dem Chemiker bei der Untersuchung mehr Schwierigkeiten darbietet, als die Phosphorsäure. Je länger und anhaltender aber man sich mit dem Verhalten dieser Säure beschäftigt, um desto mehr wachsen die Schwierigkeiten. Bei jeder erneuten Untersuchung findet der Chemiker neue Anomalien, und neue räthselhafte Erscheinungen zeigen sich vielfältig, während die älteren bekannten noch lange nicht genügend erklärt sind.

Ich habe schon vor einiger Zeit bei einer Untersuchung über die isomeren Modificationen des Zinnoxyds darauf aufmerksam gemacht, dafs solche Modificationen sich vorzüglich bei den metallischen Oxyden, die saure Eigenschaften haben, zeigen; sie fehlen fast ganz bei denen, die stark basische Eigenschaften besitzen. Diese verändern zwar ihre Dichtigkeiten oft bedeutend, wenn sie verschieden erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, und sie werden dadurch oft schwer löslich oder unlöslich in Säuren; sind sie indessen einmal aufgelöst, so zeigen sie in der Auflösung immer dasselbe Verhalten gegen Reagentien.

Mehr noch als irgend eine metallische Säure zeigt die Phosphorsäure paradoxe Isomerien. Nach der wichtigen Entdeckung von Clarke haben zwar die sinnreichen Untersuchungen von Graham viel dazu beigetragen, die Schwierigkeiten aufzuhellen, aber durch neuere Untersuchungen haben sich neue Thatsachen gefunden, die sich zum Theil gar nicht genügend durch die Graham'schen Ansichten erklären lassen.

Wenn man nach Graham drei Modificationen der Phosphorsäure annimmt, die Metaphosphorsäure, die Pyrophosphorsäure und die gewöhnliche Phosphorsäure, die man auch mit Berzelius ^{a}, ^{b} und ^{c}Phosphorsäure nennen kann, so ist es besonders die Metaphosphorsäure, welche die gröfsten Anomalien zeigt. Aber auch die Pyrophosphorsäure zeigt deren, und es ist die gewöhnliche Phosphorsäure (^{c}Phosphorsäure), die in ihrem Verhalten gegen Reagentien noch die meisten Analogien mit dem Verhalten anderer Sauerstoffsäuren hat. Sie kann am besten abgeschieden und ihrer Menge nach bestimmt werden. Glücklicher Weise lassen sich grade die andern Modificationen mehr oder minder leicht in ^{c}Phosphorsäure überführen, weshalb bei der quantitativen Bestimmung diese Umwandlung in den meisten Fällen erst geschehen mufs.

Es sey mir erlaubt, von jeder der drei Modificationen der Phosphorsäure einige Bemerkungen mitzutheilen.

^{a}Phosphorsäure (Metaphosphorsäure).

Um das Chaos der anomalen Erscheinungen, welche diese Säure zeigt, wenn auch nur für die nächste Zukunft, etwas aufzuhellen, ist man gezwungen mehrere Submodificationen derselben anzunehmen. Für jetzt kann man wenigstens deren drei unterscheiden.

1) Die eine dieser Submodificationen ist die Säure, welche in dem sogenannten Graham'schen metaphosphorsauren Natron enthalten ist, welches man durch Schmelzen des sauren phosphorsauren Natrons und des phosphorsauren Ammoniak-Natrons (des mikrokosmischen Salzes) erhält. Nach dem Schmelzen mufs die Abkühlung bald, nicht langsam erfolgen. Die Auflösung dieses Salzes reagirt bekanntlich neutral oder doch ganz aufserordentlich wenig sauer, und zeichnet sich besonders dadurch aus, dafs sie mit den neutralen Auflösungen sehr vieler Salze der Erden und Metalloxyde Fällungen giebt, die gewöhnlich in einem Uebermaafs des Natronsalzes auflöslich sind, und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln zu einer schweren dickölar-

tigen Masse zusammenzufliefsen. Die Auflösung des Salzes selbst giebt keinen Niederschlag mit einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs; es erscheint aber sogleich eine reichliche dicke Fällung beim Zusetzen von Essigsäure.

Das speciellere Verhalten der Auflösung des metaphosphorsauren Natrons gegen Reagentien ist folgendes:

Chlorbaryum erzeugt einen voluminösen Niederschlag, die über demselben stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier; er ist vollständig auflöslich in einem Ueberschusse des Natronsalzes. Ammoniak bringt in dieser Auflösung keine Fällung hervor. Der Niederschlag wird nicht ölartig, auch nicht nach langem Stehen oder durchs Kochen.

Chlorcalcium bringt einen voluminösen Niederschlag hervor, der beim Schütteln schon in der Kälte als eine dick-ölartige oder terpenthinartige Masse sich am Boden des Gefäfses ansammelt. Die überstehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Durchs Kochen wird die Masse nicht verändert, aber durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. Durch ein Uebermaafs des Natronsalzes wird die Fällung vollständig aufgelöst; in der Auflösung bringt Ammoniak keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia* giebt keinen Niederschlag, auch nicht durchs Kochen. Ist viel von dem Natronsalze hinzugefügt worden, so wird in der Auflösung durch Ammoniak keine Fällung bewirkt; im entgegengesetzten Falle erzeugt Ammoniak einen in Chlorammonium löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt einen dicken voluminösen weifsen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. Auch in einem grofsen Ueberschufs des Natronsalzes ist er vollständig auflöslich. — Die über der Fällung stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Der Niederschlag wird durchs Schütteln in der Kälte nicht ölartig, aber durchs Kochen zieht er sich zusammen, nimmt ein kleines Volumen ein und wird ganz harzartig. In der

Wärme wird er zähe, läſst sich in Fäden ziehen, und erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Masse.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxyd*, das immer freie Säure enthalten muſs, giebt einen weiſsen Niederschlag, der durchs Schütteln schon in der Kälte sich als eine dickölartige Masse am Boden des Gefäſses absetzt.

Eine Auflösung von *Quecksilberchlorid* bewirkt keine Veränderung.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* erzeugt einen dichten weiſsen Niederschlag, der in einem Uebermaaſs des Natronsalzes auflöslich ist. Durchs Kochen wird er, wie der des Silbersalzes, harzartig.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* bewirkt keine Veränderung. Kupferchlorid hingegen giebt einen weiſslich-blauen Niederschlag, der in einem Uebermaaſs des Natronsalzes, aber auch des Kupferchlorids, auflöslich ist.

Eine Auflösung von *essigsaurem Bleioxyd* bringt eine dicke voluminöse Fällung hervor, die in einem Ueberschuſs des Natronsalzes auflöslich ist und durchs Schütteln zusammenballt, aber nicht ölartig, wohl aber durchs Stehen etwas harzartig wird.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Manganoxydul* giebt einen weiſsen Niederschlag, der durchs Schütteln eine ölartige Masse wird. In einem Uebermaaſs des Natronsalzes ist der Niederschlag auflöslich; Schwefelammonium bringt in dieser Auflösung Schwefelmangan hervor.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Eisenoxydul* erzeugt keinen Niederschlag. Auch durch Hinzufügung von Ammoniak wird in der Flüssigkeit keine Fällung hervorgebracht, wohl aber wird dieselbe dadurch dunkelgrün.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* bewirkt keine Veränderung.

Auflösungen von *schwefelsaurem Kobaltoxyd* und *Nickeloxyd* bewirken ebenfalls keine Veränderung. Hingegen Auflösungen von Chlorkobalt und Chlornickel geben rothe und weiſslich-grüne Niederschläge, die sich beim Schütteln als schwere ölartige Tropfen von rother und grünlich-weiſser

Farbe zu Boden setzen. In einem Ueberschusse des Natronsalzes sind die Niederschläge auflöslich.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Wismuthoxyd* bringt, obgleich sie freie Säure enthält, einen weifsen Niederschlag hervor, der durchs Schütteln etwas harzartig, aber nicht ölartig wird. Im Natronsalze ist die Fällung löslich.

Trennt man die Säure des Natronsalzes von der Base, so zeigt ihre wäfsrige Auflösung etwas andere Eigenschaften als die wäfsrige Auflösung der durchs Verbrennen in Sauerstoffgas erzeugten Metaphosphorsäure. Es wurde die Auflösung des Natronsalzes durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag blieb während einer Nacht in der Flüssigkeit stehen; er wurde darauf mit kaltem Wasser ausgesüfst und, nachdem er in Wasser suspendirt worden war, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das entstandene Schwefelsilber bleibt lange in der freien Säure suspendirt und läfst sich äufserst schwer durchs Filtriren abscheiden.

Die wäfsrige Auflösung der Säure bringt in *Chlorbaryum* zuerst keinen Niederschlag hervor, nach längerer Zeit nur erfolgt eine flockige Fällung. Barytwasser aber erzeugt darin einen Niederschlag, wenn dasselbe auch noch nicht vorwaltet, und die Flüssigkeit noch sauer ist.

Chlorcalcium erzeugt keine Fällung. Durch Kalkwasser entsteht nur ein Niederschlag, wenn dasselbe vorwaltet.

Die Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia*, mit Chlorammonium versetzt, bringt in der mit Ammoniak gesättigten Säure nur dann eine Fällung hervor, wenn die Auflösungen concentrirt sind. Diese ist aber in vielem Wasser auflöslich, und erscheint daher nicht in verdünnten Auflösungen.

Mit *salpetersaurer Silberoxyd*auflösung wird ein weifser Niederschlag erzeugt, der durch Sättigung mit Ammoniak noch bedeutender wird.

In einer Auflösung von *Eiweifs* bildet sich sogleich ein starker weifser Niederschlag.

Das Verhalten einer Auflösung von Metaphosphorsäure, die durchs Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas ent-

standen ist, gegen Reagentien weicht etwas von dem der Säure ab, die aus dem Natronsalze dargestellt worden ist.

Eine Auflösung von *Chlorbaryum* bringt nämlich in derselben sogleich einen starken Niederschlag hervor. Es gehört ein aufserordentlich grofses Uebermaafs der Säure dazu, um diesen Niederschlag aufzulösen; in einer solchen Auflösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor. Barytwasser erzeugt schon einen Niederschlag in der Säure, wenn diese auch noch stark vorwaltet; durch einen Ueberschufs von Barytwasser wird derselbe indessen noch stärker.

Eine Auflösung von *Chlorcalcium* erzeugt eine höchst geringe Fällung, die in einem Ueberschufs der Säure vollständig auflöslich ist. Ammoniak erzeugt in dieser Auflösung einen dicken voluminösen Niederschlag. Kalkwasser bringt nicht früher einen Niederschlag hervor, als bis dasselbe im Ueberschufs hinzugefügt worden. — Gegen Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und von salpetersaurem Silberoxyd, so wie auch gegen Eiweifs, verhalten sich die Säuren gleich.

Es ist also besonders durch das verschiedene Verhalten gegen Chlorbaryum, durch welches beide Säuren sich unterscheiden.

Da aber, wie oben gezeigt worden ist, Lösungen des Graham'schen metaphosphorsauren Natrons, wenn sie durch Auflösungen neutraler Salze zersetzt werden, Flüssigkeiten geben, die eine saure Reaction zeigen, so mufs auch die aus den Niederschlägen geschiedene Säure eine andere seyn, als die im angewandten Natronsalze.

Da uns die Zusammensetzung der ölartigen und harzartigen Fällungen, welche durch das Graham'sche Salz hervorgebracht werden, noch ganz unbekannt ist, so wurde das Silberoxydsalz durch Herrn Weber analysirt. Es war so bereitet worden, wie das zur Darstellung der freien Säure gefällte Salz. Nachdem es lange bei 100° C. getrocknet worden war, verloren 0,930 Grm. desselben durchs Glühen 0,019 Grm. oder 2,04 Proc. Wasser. Es war zu einer Masse von gelblicher Farbe geschmolzen, die in Salpetersäure ge-

löst, durch Chlorwasserstoffsäure 0,815 Grm. Chlorsilber, die 70,09 Silberoxyd entsprechen, gaben. In der filtrirten Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt; es wurden 0,257 Grm. geglühte pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, die 27,87 Proc. Phosphorsäure entsprechen.

Die erhaltenen Resultate entsprechen der Zusammensetzung $\dot{A}g^3 \dddot{P}^2 + \dot{H}$.

Berzelius hat dieses Salz schon vor längerer Zeit untersucht, aber auf andere Weise dargestellt [1]). Er fällte eine Lösung von frisch geglühter Phosphorsäure mit salpetersaurem Silberoxyde, wodurch er eine Fällung erhielt, deren Zusammensetzung sich der von $\dot{A}g \dddot{P}$ nur entfernt näherte und im Silberoxydgehalte um beinahe 3 Proc. von dem berechneten abwich. Dieses Salz wurde noch feucht in siedendheifses Wasser gebracht, wodurch es nach wenigen Augenblicken zu einer klebrigen terpenthinartigen Masse zusammenschmolz, die eine gleiche Zusammensetzung, wie die so eben erwähnte Verbindung, hatte.

Durch die gefundene Zusammensetzung wird die saure Reaction der Flüssigkeit erklärt, wenn die neutral reagirende Auflösung des Graham'schen Salzes mit salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt wird. Man ersieht auch, weshalb die aus dem Silbersalze abgeschiedene Säure andere Eigenschaften haben kann, als die durchs Verbrennen des Phosphors erzeugte Metaphosphorsäure. Ob die andern Salze von ölartiger Beschaffenheit, welche die Auflösung des Graham'schen Salzes mit andern neutralen Salzen bildet, eine dem Silberoxydsalze analoge Zusammensetzung haben, wie man aus dem Umstande vermuthen kann, dafs bei ihrer Entstehung die vorher neutralen Flüssigkeiten eine saure Reaction annehmen, verdient wohl untersucht zu werden.

Es ist möglich aus dem Graham'schen Salze ein Silberoxydsalz darzustellen, welches ihm analog zusammengesetzt

1) Pogg. Ann. Bd. 19. S. 333.

ist. Hr. Fleitmann zersetzte das Graham'sche Salz mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirte den Niederschlag sogleich, süfste ihn nur etwas mit kaltem Wasser aus, und prefste ihn dann stark zwischen Löschpapier. Das erhaltene Waschwasser reagirte fast gar nicht sauer. Die geschmolzene Verbindung zeigte bei der Untersuchung im Hundert die Zusammensetzung:

Phosphorsäure	37,62
Silberoxyd	61,18
	98,80

was der nach der Formel $\dot{A}g\ \overset{\cdots}{P}$ berechneten Zusammensetzung sehr nahe kommt, die im Hundert 61,89 Silberoxyd und 38,11 Phosphorsäure giebt. Der Verlust rührt vielleicht von einem Natrongehalt her, welcher durch das schnelle Auswaschen nicht fortgenommen werden konnte. — Es ergiebt sich hieraus, dafs, wenn das Silbersalz gefällt und so schnell wie möglich von der Flüssigkeit getrennt wird, es in der Zusammensetzung dem Graham'schen Natronsalze entspricht, dafs es aber durch längere Berührung selbst mit der kalten Flüssigkeit sich zersetzt und Säure verliert. Ob etwas Aehnliches bei den andern Niederschlägen stattfindet, ist nicht untersucht, aber nicht unwahrscheinlich, da sie zuerst pulverförmig fallen, und nur durch starkes Schütteln die ölartige Beschaffenheit erlangen, wobei sie wohl einen Theil der Phosphorsäure verloren haben können.

2) Als eine zweite Submodification der Metaphosphorsäure kann die Säure in den merkwürdigen Salzen gelten, welche Fleitmann und Henneberg aus dem sauren phosphorsauren Natron oder vielmehr aus dem mikrokosmischen Salze durchs Schmelzen und sehr allmäliges Erkalten darstellen [1]). Es hat ganz die Zusammensetzung der metaphosphorsauren Salze; es besteht aus gleichen Atomen der Base und Säure und ist daher wie das Graham'sche Salz zusammengesetzt, unterscheidet sich aber von ihm durch Undurch-

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 65. S. 304.

sichtigkeit und krystallinische Structur, während das Graham'sche Salz durchsichtig und amorph ist. Aus der Auflösung erhält man es krystallisirt mit 4 Atomen Wasser, während das Graham'sche Salz nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die Auflösung reagirt, wie die des Graham'schen Salzes, neutral.

Die merkwürdigste Eigenschaft der Säure dieses Salzes ist die, mit allen Basen im Wasser auflösliche Verbindungen zu geben, wodurch sie sich von allen Modificationen der Phosphorsäure wesentlich unterscheidet. Die Salze, selbst das Silberoxydsalz, können krystallisirt erhalten werden. Die Auflösung des Natronsalzes giebt nach Fleitmann keine Niederschläge mit den Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, von salpetersaurem Bleioxyd, von Chlorbaryum, von Chlorcalcium, von Chlorstrontium, von schwefelsaurer Magnesia, von schwefelsaurem Manganoxydul, von schwefelsaurem Eisenoxydul, von schwefelsaurem Zinkoxyd, von schwefelsaurem Kobaltoxyd und schwefelsaurem Nickeloxyd. Mit den Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Quecksilberoxyds giebt die Auflösung des Natronsalzes anfangs keine Trübung, nach längerer Zeit indessen entsteht ein Niederschlag. Auch in der Auflösung des essigsauren Bleioxyds entsteht eine Fällung.

Die Auflösung des Natronsalzes giebt, wie die des Graham'schen Salzes, mit *Eiweifs* zwar keinen Niederschlag, wohl aber nach dem Zusetzen von Essigsäure.

Man kann nach Fleitmann die Säure aus der Auflösung des krystallisirten Silberoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffgas leicht isoliren. Die Auflösung der freien Säure giebt mit Eiweifs sogleich eine starke Fällung; sättigt man sie mit kohlensaurem Natron, so erhält man das ursprüngliche Natronsalz wieder, und versetzt man ihre Auflösung, nachdem dieselbe mit Ammoniak neutralisirt worden war, mit salpetersaurem Silberoxyd, so kann aus der Auflösung das krystallisirte Silberoxydsalz dargestellt werden.

3) Die Säure in den schon seit längerer Zeit bekann-

ten, früher sogenannten sauren phosphorsauren Salzen, die im Wasser und in Säuren unlöslich sind, kann als die dritte Submodification der Metaphosphorsäure angesehen werden. Diese Salze sind in neuerer Zeit von Maddrell untersucht worden [1]). Sie entstehen durchs Schmelzen von Salzen mit Phosphorsäure. Maddrell hat, zur Darstellung derselben, Salze der verschiedensten Art angewandt, Chlormetalle, schwefelsaure, salpetersaure, kohlensaure und chlorsaure Salze, die mit freier Phosphorsäure bis zu + 316° C. erhitzt wurden. Ich werde weiter unten darauf aufmerksam machen, dafs hierbei auch ein unlösliches pyrophosphorsaures Salz von ähnlichen Eigenschaften, wie sie die Maddrell'schen metaphosphorsauren Salze zeigen, entstehen kann. Man mufs deshalb so lange mit freier Phosphorsäure erhitzen, bis eine Probe der herausgenommenen erhitzten Masse die Auflösung des Eiweifs fällt.

Die unlöslichen metaphosphorsauren Salze lösen sich durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf. Die Säure läfst sich aus ihnen, nach Fleitmann, nicht, oder doch nur ganz unvollständig, isoliren, wenn man das Kupferoxydsalz, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen will. Besser gelingt die Zerlegung desselben, wenn man das erwähnte Salz mit einer Auflösung von Schwefelnatrium behandelt. Man erhält dann ein auflösliches Natronsalz, welches dem Fleitmann'schen metaphosphorsauren Natron etwas ähnlich, doch aber in vieler Hinsicht von ihm verschieden ist, und nur mit der Hälfte des Krystallwassers erhalten werden kann.

Die verschiedenen Submodificationen der Metaphosphorsäure stimmen alle darin überein, dafs sie eine gleiche Sättigungscapacität haben; ein Atom der Säure sättigt ein Atom einer starken Base. Graham nimmt an, dafs die verschiedene Sättigungscapacität der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure die Ursach ihres verschiedenen Verhaltens gegen Reagentien sey. Aber unstreitig ist diese ver-

1) Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 61. S. 53.

schiedene Sättigungscapacität der verschiedenen Phosphorsäuren eine Folge des isomeren Zustands derselben, und kann, wie ich diefs schon bei einer andern Gelegenheit bemerkte, nicht die Ursach derselben seyn [1]).

Eine zweite allgemeine Eigenschaft aller Arten der Metaphosphorsäure ist, dafs die Auflösung derselben in Wasser die Auflösung des Eiweifs fällt. Fast nur durch diese Eigenschaft kann man bei qualitativen Untersuchungen die verschiedenen Arten der Metaphosphorsäure sicher erkennen und von den übrigen Modificationen der Phosphorsäure unzweideutig unterscheiden, denn sowohl die Pyrophosphorsäure als auch die gewöhnliche Phosphorsäure fällen beide das Eiweifs nicht. — Die auflöslichen Salze der Metaphosphorsäure fällen das Eiweifs erst, wenn zu ihren Auflösungen Essigsäure gesetzt wird.

Die Eigenschaft der Metaphosphorsäure, in der Auflösung des Chlorbaryums einen starken Niederschlag hervorzubringen, ist vorzugsweise nur der durchs Verbrennen des Phosphors erzeugten Säure eigenthümlich.

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Phosphorsäure mehrere Stunden höchst gelinde erhitzt, so dafs nichts von derselben sich verflüchtigt, so erhält man eine Säure, deren wäfsrige Auflösung mit Eiweifs keine Fällung hervorbringt; auch mit Chlorbaryum erzeugt sie keinen Niederschlag, oder nur nach langer Zeit eine unbedeutende Trübung. Mit salpetersaurem Silberoxyd hingegen wird eine weifse Fällung hervorgebracht. Es sind diefs die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure.

Wird dieselbe Säure im Platintiegel ferner und stärker erhitzt, so dafs sie anfängt stark sich zu verflüchtigen, so giebt die wäfsrige Auflösung derselben sogleich starke Niederschläge mit Eiweifs und mit Chlorbaryum, und eine weifse Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, die durchs Schütteln harzartig wird. Es wird also durch stärkeres Erhitzen, wie diefs bekannt ist, Metaphosphorsäure gebildet und zwar,

1) Pogg. Ann. Bd. 75. S. 26.

wie es scheint, dieselbe Submodification derselben, die durch das Verbrennen des Phosphors entsteht.

Bei einem gewissen schnellen Erhitzen kann man dagegen eine Säure erhalten, deren wäſsrige Auflösung mit Eiweiſs einen starken, hingegen mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, und, nach der Sättigung mit Ammoniak, mit salpetersaurem Silberoxyd eine weiſse Fällung giebt, in welcher man deutlich nach einiger Zeit eine gelbe Einmengung bemerken kann. Es scheint sich in diesem Falle die Säure gebildet zu haben, die ich aus dem metaphosphorsauren Silberoxyd abgeschieden hatte, gemengt mit etwas unzersetzter ᶜPhosphorsäure.

Ueber die Zusammensetzung der geschmolzenen Phosphorsäure herrscht noch immer eine Ungewiſsheit. Ich habe vor sehr langer Zeit mehrere Versuche darüber angestellt [1]), und gefunden, daſs die längere Zeit über der Spirituslampe geschmolzene Säure in drei Versuchen einen etwas geringeren Wassergehalt zeigte, als es die Verbindung $\dddot{P} + \dot{H}$ verlangt. In einem andern Versuche, wahrscheinlich bei einer Säure, die noch stärker und anhaltender erhitzt worden war, war der Wassergehelt noch geringer, und entspricht ungefähr einer Verbindung von $3\dddot{P} + 5\dddot{P}H$, so daſs es dadurch wahrscheinlich wird, daſs durch eine sehr lange und anhaltende Hitze die Phosphorsäure ganz wasserfrei würde erhalten werden.

Durch einen neuen Versuch sind meine alten Versuche bestätigt worden. Herr Weber untersuchte eine Säure, die ziemlich lange einer Temperatur ausgesetzt gewesen war, bei der sie anfing, sich schwach zu verflüchtigen, 3,127 Grm. davon mit 16,891 Grm. Bleioxyd behandelt, gaben einen geglühten Rückstand von 19,700 Grm. Die Säure bestand also im Hundert aus

89,84	Phosphorsäure
10,16	Wasser
100,00.	

1) Pogg. Ann. Bd. 8. S. 203.

Auch in diesem Falle ist der Wassergehalt um etwas geringer, als er einer Verbindung von $\dddot{P} + \dot{H}$ zukommt. Die Sauerstoffmengen verhalten sich wie 50,34 : 9,03.

Aufser den drei erwähnten Submodificationen der Metaphosphorsäure giebt es deren unstreitig noch mehrere. Man kann die Säure, die durchs Verbrennen des Phosphors in trockner atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas entsteht, für eine vierte Submodification halten, denn sie verhält sich, wie diefs schon oben erwähnt ist, in ihrer Auflösung gegen Reagentien auf eine andere Weise, wie die andern Modificationen. Die Salze, welche sie mit Basen giebt, sind noch nicht dargestellt und untersucht. Ich will nur hier darauf aufmerksam machen, dafs die wasserfreie Phosphorsäure zum trocknen Ammoniakgas keine Verwandtschaft zeigt, und nichts davon absorbirt, sich also in dieser Hinsicht anders verhält, wie die wasserfreie Schwefelsäure.

Es ist vielleicht zweckmäfsig, die verschiedenen Submodificationen der Metaphosphorsäure als gepaarte Säuren zu betrachten, weil dann ihr verschiedenes Verhalten gegen Reagentien genügender erklärt werden kann. Es kann der Paarling wasserfreie Phosphorsäure seyn, die sich in verschiedenen Verhältnissen mit Pyrophosphorsäure oder mit ^{c}Phosphorsäure verbinden kann, wodurch die vielen Modificationen der Metaphosphorsäure entstehen. Dieser Paarling allein hat vielleicht nur die Eigenschaft, das Eiweifs zu fällen, wodurch allen Arten der Metaphosphorsäure diese Eigenschaft mitgetheilt wird.

^{b}Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure).

Auch bei dieser Modification der Phosphorsäure mufs man wenigstens zwei Submodificationen annehmen. Es giebt nämlich zwei verschiedene Arten der pyrophosphorsauren Salze. Die eine Art bildet das bekannte pyrophosphorsaure Natron, das durchs Glühen des ^{c}phosphorsauren Natrons ($\dot{Na}^{2} \dddot{P} \dot{H}$) entsteht, und die Salze, die durch Zer-

setzung aus diesem Natronsalze erzeugt werden können. Die zweite Art entsteht auf eine ähnliche Weise, wie die unlöslichen metaphosphorsauren Salze von Maddrell, wenn man nämlich Salze mit einem Ueberschusse von Phosphorsäure erhitzt, aber nicht bei so starker Hitze, dafs metaphosphorsaure Verbindungen entstehen können. So wird wenigstens durch Behandlung von salpetersaurem Kupferoxyd mit Phosphorsäure ein Kupferoxydsalz erzeugt, das dem unlöslichen metaphosphorsauren Kupferoxyd ähnlich ist, namentlich eine ähnliche Unlöslichkeit wie dieses besitzt. Aber die Säure aus demselben läfst sich leicht durch Schwefelwasserstoffgas isoliren, und in ihrer wäfsrigen Auflösung hat sie dieselben Eigenschaften wie die Auflösung der gewöhnlichen Pyrophosphorsäure. — Da diese Modification der pyrophosphorsauren Salze noch nicht hinreichend untersucht worden ist, so kann ihrer hier nicht näher Erwähnung gethan werden.

Die pyrophosphorsauren Salze entstehen bekanntlich, wenn ^{c}phosphorsaure Salze, welche zwei Atome einer feuerbeständigen und ein Atom einer flüchtigen Base (Ammoniumoxyd oder Wasser) enthalten, geglüht werden. Am bekanntesten ist die Umwandlung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons ($\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} \dot{H}$) in pyrophosphorsaures Natron ($\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$).

Graham schreibt die verschiedene Eigenschaft der pyrophosphorsauren und der phosphorsauren Salze der verschiedenen Sättigungscapacität der beiden Säuren zu, die in den beiden Arten der Salze enthalten sind. Es ist nicht zu läugnen, dafs die Pyrophosphorsäure vorzugsweise zwei Atome einer Base sättigt, und sich dadurch charakteristisch von der ^{c}Phosphorsäure unterscheidet, die deren drei zur Sättigung nöthig hat. Ich habe aber schon oben bemerkt, dafs diefs eine Folge der Isomerie beider Säuren ist, und es mufs demnach nicht als unwahrscheinlich erscheinen, dafs man aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron das eine Atom Wasser austreiben könne, ohne es doch in ein pyrophosphorsaures Salz zu verwandeln.

Versuche, die in dieser Hinsicht angestellt wurden, haben indessen kein günstiges Resultat geliefert. Es wurde das gewöhnliche phosphorsaure Natron bei sehr gelinder Wärme behandelt, so, dafs es noch mehr als ein Atom Wasser enthielt. 3,0635 Grm. davon geglüht, gaben 2,7900 Grm. pyrophosphorsauren Natron. Jenes phosphorsaure Natron hatte also noch 0,2735 Grm. oder 8,92 Proc. Wasser enthalten.

3,126 Grm. von demselben Salze wurden bei bestimmten Temperaturen lange erhitzt; es war möglich, dem Salze nach und nach fast den ganzen Wassergehalt bei einer Temperatur von 240° zu entziehen. Das Nähere des Versuchs ist folgendes:

Jene Menge des Salzes wog nach einem Erhitzen

von	160° C.	während	11	Stunden	3,054	Grm.
„	160° C.	„	6	„	3,053	„
„	160° C.	„	8	„	3,043	„
„	230° C.	„	4	„	3,015	„
„	230° C.	„	6	„	2,967	„
„	240° C.	„	2	„	2,920	„
„	240° C.	„	2	„	2,894	„
„	240° C.	„	2	„	2,887	„
„	240° C.	„	2	„	2,883	„

Wäre das Salz noch länger bei 240° C. erhitzt worden, so hätte es unstreitig den ganzen Wassergehalt verloren. Jene angewandte Menge hätte dann 2,846 Grm. wiegen müssen.

Aber als das Salz untersucht wurde, fand sich, dafs es schon bei der angeführten Temperatur fast ganz in pyrophosphorsaures Natron umgewandelt worden war. Die Auflösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der mit so viel von einem gelben gemengt war, als nach dem im erhitzten Salze noch befindlichen Wassergehalte zu vermuthen war.

Die Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons giebt mit den Auflösungen sehr vieler neutraler Metalloxydsalze Niederschläge, die in einem Uebermaafs des pyrophosphor-

sauren Natrons zum Theil leicht auflöslich sind. Stromeyer hat schon die Eigenthümlichkeit des pyrophosphorsauren Natrons, leicht Doppelsalze zu bilden, ganz besonders hervorgehoben [1]). Persoz hat in neuerer Zeit sich von Neuem mit diesem Gegenstande beschäftigt, ohne der ältern Abhandlung von Stromeyer zu erwähnen; er hat aber alle von demselben angeführte Thatsachen bestätigt [2]). Schwarzenberg hat kürzlich die meisten pyrophosphorsauren Salze quantitativ untersucht [3]) und Baer die interessante Entdeckung gemacht, dafs gerade die unlöslichen Niederschläge, welche durch eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hervorgebracht werden, und in einem Uebermaafs derselben nicht auflöslich sind, oft unlösliche Doppelsalze von dem Natronsalze mit dem entstandenen pyrophosphorsauren Salze sind, in denen sich das Natron mit der andern Base gegenseitig ersetzen können, ohne dafs beide, wie es scheint, in einem bestimmten einfachen Verhältnisse in dem unlöslichen Doppelsalze enthalten zu seyn scheinen [4]). Selbst das Silbersalz enthält eine, obwohl geringe, Menge Natron. Auch Persoz, sowie Fleitmann haben unlösliche Doppelsalze des pyrophosphorsauren Natrons mit pyrophosphorsaurem Kupferoxyd dargestellt und untersucht.

Das specielle Verhalten der Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons gegen Metalloxydsalze ist folgendes:

Eine Auflösung von *Chlorbaryum* giebt einen Niederschlag, der im Ueberschufs des hinzugesetzten Natronsalzes nicht löslich ist; wenigstens wird in der abfiltrirten Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure entweder kein Niederschlag, oder nur eine höchst unbedeutende Trübung erzeugt.

Eine Auflösung von *Chlorcalcium* erzeugt eine Fällung, die in einer sehr grofsen Menge des pyrophosphorsauren Na-

1) Schweiggers Jahrbuch, Bd. 58. S. 123.
2) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 75. S. 163.
3) Ebendas. Bd. 75. S. 133.
4) Poggendorff's Annal. Bd. 75. S. 152.

Natrons auflöslich ist. Die klare Auflösung trübt sich aber von selbst durchs Stehen, und nach 24 Stunden wird in der filtrirten Lösung durch eine Auflösung von oxalsaurem Kali nur eine sehr geringe Fällung von oxalsaurer Kalkerde bewirkt.

Eine Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia* erzeugt einen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des pyrophosphorsauren Natrons auflöslich ist; durchs Kochen entsteht aber in dieser Auflösung ein starker Niederschlag, der beim Erkalten nicht verschwindet. Durch Ammoniak wird in der Auflösung der pyrophosphorsauren Magnesia im pyrophosphorsauren Natron keine Fällung, auch nicht nach langem Stehen, erzeugt. — Der Niederschlag der pyrophosphorsauren Magnesia ist auch in einem Ueberschufs von schwefelsaurer Magnesia leicht auflöslich. Durchs Kochen wird in dieser Auflösung eine Fällung hervorgebracht, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Silberoxyd* giebt den bekannten weifsen Niederschlag. Er ist nicht ganz vollkommen unlöslich in einem sehr grofsen Ueberschufs des pyrophosphorsauren Natrons. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit läfst das Lackmuspapier unverändert, und bläut dasselbe nur, wenn ein Ueberschufs des Natronsalzes angewandt worden ist.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxyd* erzeugt, obgleich sie freie Salpetersäure enthalten mufs, einen starken weifsen Niederschlag, der durch einen Ueberschufs des pyrophosphorsauren Natrons basisch und rothgelb wird.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* bringt eine weifse im Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron auflösliche Fällung hervor. In dieser Auflösung wird durch Ammoniak ein grauschwarzer, durch Schwefelammonium ein schwarzer, und durch Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür erzeugt.

Eine Auflösung von *Quecksilberchlorid* giebt sogleich keine Fällung. Nach längerer Zeit entsteht ein dichter ro-

ther Niederschlag, der durchs Erhitzen noch schneller sich bildet.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* erzeugt einen weifslich blauen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöslich ist. Die Auflösung ist blau; durchs Zusetzen von Ammoniak wird sie dunkler blau. Durch Schwefelammonium wird darin sogleich eine braune Fällung von Schwefelkupfer gebildet. — Auch in einem sehr grofsen Ueberschufs von schwefelsaurem Kupferoxyd löst sich das pyrophosphorsaure Kupferoxyd auf. Durchs Erhitzen wird in der Auflösung eine Fällung hervorgebracht, die beim Erkalten nicht verschwindet.

Eine Auflösung von *essigsaurem Bleioxyd* bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag hervor, der leicht im pyrophosphorsauren Natron auflöslich ist. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird in dieser Lösung sogleich Schwefelblei erzeugt.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Manganoxydul* giebt eine weifse, nicht im Ueberschufs des Manganoxydulsalzes, wohl aber im pyrophosphorsauren Natron auflösliche Fällung. Durch Ammoniak wird diese Auflösung nicht getrübt; aber auch durch Schwefelammonium wird in ihr, was gewifs hervorgehoben zu werden verdient, kein Niederschlag von Schwefelmangan erzeugt, selbst nicht nach langem Stehen.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Eisenoxydul* bringt eine weifse Fällung hervor, die im Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich ist. Durch Schwefelammonium entsteht in der Auflösung sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen; durch Ammoniak indessen wird die Auflösung nicht getrübt; sie erhält dadurch nur eine dunkle Farbe. — Auch in einem Ueberschufs der Eisenoxydulauflösung ist das pyrophosphorsaure Eisenoxydul löslich.

Eine Auflösung von *Eisenchlorid* giebt einen weifsen Niederschlag, der im Ueberschufs des pyrophosphorsauren

Natrons leicht auflöslich ist. Durch Schwefelammonium entsteht in der fast ungefärbten Auflösung sogleich eine schwarze Fällung von Schwefeleisen, was deshalb hervorgehoben werden mufs, weil Persoz die Erzeugung des Schwefeleisens in der Auflösung durch Schwefelammonium läugnet. — Ammoniak indessen trübt die Auflösung nicht; sie wird aber dadurch sogleich blutroth.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* erzeugt eine weifse Fällung, die sich im pyrophosphorsauren Natron auflöst. Die Auflösung wird weder durch Ammoniak, noch durchs Kochen getrübt, wohl aber durch Schwefelammonium, welches Schwefelzink niederschlägt. — Auch im Ueberschufs der schwefelsauren Zinkauflösung ist der Niederschlag löslich. Durchs Kochen wird die Auflösung getrübt; die Trübung verschwindet nicht durchs Erkalten.

*Schwefelsaure Cadmiumoxyd*auflösung bringt einen weifsen, im pyrophosphorsauren Natron auflöslichen, Niederschlag hervor. Die Auflösung trübt sich durchs Erhitzen, die Trübung verschwindet nicht beim Erkalten. Durch Schwefelammonium wird in ihr sogleich Schwefelcadmium gefällt.

In einer Auflösung von *schwefelsaurem Nickeloxyd* erzeugt sich eine weifslich grüne Fällung, welche leicht im Natronsalze auflöslich ist. Durchs Erhitzen wird die Auflösung nicht getrübt. Chlornickel verhält sich ebenso, nur wird die Auflösung des Niederschlags im überschüssigen Natronsalze durchs Erhitzen getrübt und durchs Erkalten nicht klar. Durch Schwefelammonium entsteht in dieser Auflösung sogleich Schwefelnickel.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Kobaltoxyd* wird blafsroth gefällt; der Niederschlag ist im Natronsalze leicht auflöslich. Die Auflösung ist roth, durchs Erhitzen wird sie vollkommen blau, ohne sich zu trüben. Durchs Erkalten erhält sie aber die rothe Farbe wieder. Schwefelammonium erzeugt in ihr sogleich Schwefelkobalt.

Eine Auflösung von *Alaun* giebt einen weifsen Niederschlag, der im Natronsalze auflöslich ist. In dieser Auflö-

sung wird weder durch Ammoniak, noch durch Schwefelammonium eine Fällung hervorgebracht. — Auch in überschüssiger Alaunauflösung ist der Niederschlag auflöslich.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Wismuthoxyd* bringt, obgleich sie freie Säure enthält, einen weifsen Niederschlag hervor, der im Natronsalze auflöslich ist. Durchs Erhitzen entsteht ein Niederschlag. Schwefelammonium erzeugt in ihr Schwefelwismuth.

In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von *Eiweifs* wird durch die Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons auch nach dem Zusetzen von Essigsäure keine Fällung bewirkt.

Bekanntlich stellt man die Pyrophosphorsäure in ihrer wäfsrigen Auflösung am besten durch Zersetzung des im Wasser suspendirten pyrophosphorsauren Bleioxyds vermittelst Schwefelwasserstoffgas dar. Auf diese Weise vermeidet man die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in ^{c}Phosphorsäure, die, wie man weifs, nach einiger Zeit durchs Stehen doch erfolgt, weit schneller freilich, wenn die Säure erhitzt wird. Ist aber die Pyrophosphorsäure in ihrer Auflösung mit einer starken Base gesättigt oder übersättigt worden, so kann man sie in derselben unverändert erhalten. Weder durchs Kochen noch durch langes Stehen erfolgt eine Umwandlung der ^{b}Phosphorsäure in ^{c}Phosphorsäure, und eine Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons kann viele Jahre hindurch unverändert aufbewahrt werden. Mit einem Ueberschufs von Alkali kann die Auflösung der Pyrophosphorsäure nur dann erst in ^{c}Phosphorsäure verwandelt werden, wenn die zur Trocknifs abgedampfte Masse vollständig geschmolzen wird. Aber auch in diesem Falle erfolgt die gänzliche Umwandlung in ^{c}Phosphorsäure nach Weber nur dann, wenn das pyrophosphorsaure Salz durch das Schmelzen mit einem Ueberschufs von Alkali, namentlich von kohlensaurem Alkali, vollständig zersetzt worden ist. Da diefs beim Schmelzen der pyrophosphorsauren Kalkerde mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali nicht vollständig stattfindet, so wird auch die ^{b}Phosphorsäure des

unzersetzten Theils vom Kalzsalze nicht in ᶜPhosphorsäure verwandelt. Besser kann schon auf diese Weise, bei Anwendung von hoher Temperatur, die Umwandlung bei der pyrophosphorsauren Strontianerde und noch besser bei der pyrophosphorsauren Baryterde gelingen, und pyrophosphorsaure Magnesia kann schon durch Schmelzen vermittelst der Spirituslampe mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron nach gleichen Atomgewichtsverhältnissen vollständig zerlegt und die Pyrophosphorsäure in derselben gänzlich in ᶜPhosphorsäure verwandelt werden.

Es ist bekannt, dafs die Umwandlung der Pyrophosphorsäure durch Säuren gut gelingt, besonders wenn man sie damit erhitzt. Je stärker die Säure, um so vollständiger geschieht die Umwandlung; am besten gelingt sie daher nach Weber mit concentrirter Schwefelsäure.

Die wäfserige Auflösung der Pyrophosphorsäure zeigt unmittelbar nach ihrer Bereitung gegen Reagentien folgendes Verhalten.

Eine Auflösung von *Chlorbaryum* bringt keinen Niederschlag hervor, erst nach langer Zeit erzeugt sich eine sehr unbedeutende Trübung. Durch Ammoniak entsteht in der Auflösung eine Fällung.

Eine Auflösung von *Chlorcalcium* giebt keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen. Durch Ammoniak wird ein, wiewohl nicht sehr starker, Niederschlag erzeugt. — Kalkwasser bringt schon eine Fällung hervor, wenn die Auflösung noch etwas sauer ist; wird indessen ein Ueberschufs von Pyrophosphorsäure hinzugefügt, so löst sich der Niederschlag wieder auf; durch Ammoniak wird dann in dieser Auflösung kein Niederschlag erzeugt.

Wird zu der Pyrophosphorsäure Chlorammonium gesetzt, und sie darauf mit Ammoniak übersättigt, so bringt eine Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia* zwar einen Niederschlag hervor, der aber in sehr vielem Wasser auflöslich ist. Wird zu dieser Auflösung eine Auflösung von

phosphorsaurem Natron hinzugefügt, so entsteht sogleich eine Fällung.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Silberoxyd* giebt gewöhnlich keine Fällung. Durch Sättigung mit Ammoniak wird ein weifser Niederschlag hervorgebracht, der aber, wenn die Auflösung der Pyrophosphorsäure etwas lange gestanden hat, einen Stich ins Gelbliche hat. — Eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der aber durch viel Pyrophosphorsäure auflöslich ist.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von *Eiweifs* erzeugt keinen Niederschlag. Es ist auffallend, dafs selbst noch in der neusten Auflage seines Lehrbuchs Berzelius der Pyrophosphorsäure die Eigenschaft zuschreibt, das Eiweifs zu fällen, und sie dadurch von der Phosphorsäure unterscheidet. Ebenso sollen nach ihm die Auflösungen der pyrophosphorsauren Salze nach Zusetzen von Essigsäure das Eiweifs niederschlagen. Es ist aber eine sehr charakteristische Eigenschaft der Pyrophosphorsäure, das Eiweifs nicht zu fällen, und grade durch diese Eigenschaft unterscheidet sie sich am Wesentlichsten von der Metaphosphorsäure, deren sämmtliche Submodificationen die Eigenschaft, das Eiweifs zu fällen, im ausgezeichneten Grade besitzen.

Ich habe schon oben bemerkt, dafs die Pyrophosphorsäure, wenn sie aus dem unlöslichen pyrophosphorsauren Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas ausgeschieden worden ist, in ihrer Auflösung dasselbe Verhalten zeigt, wie die aus dem Bleioxydsalze dargestellte Säure.

Von der Metaphosphorsäure unterscheidet sich die Pyrophosphorsäure, aufser durch das charakteristische Verhalten gegen Eiweifs, auch durch das gegen eine Auflösung von Chlorbaryum, obgleich, wie oben schon bemerkt wurde, nicht alle Modificationen der Metaphosphorsäure sich in dieser Hinsicht gleich verhalten, so wie auch durch die verschiedene Beschaffenheit des durch Silberoxydauflösung entstandenen Niederschlags, wobei auch zu bemerken ist, dafs die eine Modification der Metaphosphorsäure (die oben S. 9

beschriebene zweite Submodification) ein lösliches Salz mit Silberoxyd bildet. Das verschiedene Verhalten der Metaphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure gegen Eiweifs bleibt daher der wichtigste Unterschied zwischen beiden Säuren.

cPhosphorsäure (gewöhnliche Phosphorsäure).

Diese Modification der Phosphorsäure kommt am häufigsten bei analytischen Untersuchungen vor, schon weil die andern Modificationen durch Behandlung mit Säuren in diese übergehen.

Die Salze dieser Säure sind so häufig untersucht worden, dafs die meisten ihrer Eigenschaften bekannt sind. Eine Eigenschaft indessen scheint man bisher übersehen zu haben, durch welche sich die cphosphorsauren Salze besonders charakterisiren. Es ist diefs die Auflöslichkeit sehr vieler unlöslicher phosphorsaurer Salze in einem Ueberschufs der Salzauflösung, aus welcher sie durch Fällung vermittelst des phosphorsauren Natrons entstanden waren. Diese Auflösung hat gewöhnlich die Eigenschaft, durchs Erhitzen einen starken Niederschlag zu erzeugen, der aber durchs Erkalten wieder verschwindet. Es erzeugen sich also Doppelsalze, die durch höherer Temperatur zersetzt werden. Mehrere Fällungen, welche durch pyrophosphorsaures Natron niedergeschlagen worden sind, lösen sich, wie diefs oben bemerkt worden ist, oft auch in einem Ueberschufs der Salzlösung auf; auch diese Auflösung trübt sich durchs Erhitzen, der Niederschlag löst sich aber nicht beim Erkalten auf. Da bei chemischen Untersuchungen so oft das cphosphorsaure Natron zu Fällungen von Oxyden aus ihren Salzauflösungen angewandt wird, und es mir wichtig erscheint, die Eigenschaften der Niederschläge genau zu kennen, so sey es mir erlaubt, das Verhalten der wichtigsten Metalloxydsalze gegen eine Auflösung von cphosphorsaurem Natron hier mitzutheilen.

Eine Auflösung von *Chlorbaryum* erzeugt einen starken Niederschlag, der weder in einem Ueberschufs von phosphorsaurem Natron, noch von Chlorbaryum auflöslich ist.

Eine Auflösung von *Chlorcalcium* verhält sich ähnlich. In einem Ueberschufs von Chlorcalcium sind Spuren der Fällung auflöslich, und können aus der filtrirten Auflösung durch Ammoniak niedergeschlagen werden.

Das Verhalten gegen eine Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia* ist zwar im Allgemeinen, jedoch nicht ganz im Einzelnen bekannt. Es wird durch dieselbe ein Niederschlag in der Auflösung des phosphorsauren Natrons bewirkt, der in dieser unauflöslich, aber auflöslich in einem Ueberschufs von schwefelsaurer Magnesia ist. Versetzt man diese klare Auflösung mit Ammoniak, so entsteht eine starke Fällung, von welcher ein Theil, der aus Magnesiahydrat besteht, in Chlorammonium auflöslich; ein anderer Theil, der phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist, darin unlöslich ist. — Die klare Auflösung der phosphorsauren Magnesia in schwefelsaurer Magnesia erzeugt einen starken Niederschlag durchs Kochen, der aber vollständig durchs Erkalten verschwindet, bei erneutem Kochen aber wieder erscheint. Wiederholt man indessen diesen Versuch sehr oft, so verschwindet endlich der durchs Kochen erzeugte Niederschlag nicht vollständig mehr durchs Erkalten.

Der Niederschlag, der durch *salpetersaures Silberoxyd* entsteht, ist im überschüssigen phosphorsauren Natron und im Silberoxydsalze nicht löslich.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxyd* giebt eine weifse Fällung, die in einem Ueberschufs der Quecksilberoxydlösung nicht unlöslich ist. Da diese aber immer freie Säure enthält, so kann die Löslichkeit des Niederschlags auch von dieser herrühren.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* bewirkt einen weifsen, in einem Ueberschufs des Quecksilberoxydullösung unlöslichen Niederschlag.

Eine Auflösung von *Quecksilberchlorid* erzeugt zuerst keine Veränderung. Nach längerem Stehen erfolgt ein geringer rother Absatz, der sich durchs Erhitzen schneller und reichlicher erzeugt. Die Einwirkung ist ähnlich der des pyrophosphorsauren Natrons.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* giebt einen weifslich blauen Niederschlag, der in einer grofsen Menge der Kupferoxydlösung auflöslich ist. In der klaren Auflösung entsteht durchs Erhitzen ein starker Niederschlag, der durchs Erkalten vollständig verschwindet.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Manganoxydul* erzeugt einen weifsen Niederschlag, der nur in einem sehr bedeutenden Ueberschufs der Manganoxydullösung löslich ist. In dieser Lösung entsteht durchs Kochen eine Fällung, die durchs Erkalten vollständig verschwindet.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Eisenoxydul* bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der leicht in einem Ueberschufs der Oxydullösung löslich ist. Durchs Erhitzen entsteht eine starke Fällung, die nicht ganz vollständig durchs Erkalten verschwindet.

In einer Auflösung von *Eisenchlorid* entsteht ein weifser, in einem Uebermaafs der Eisenoxydauflösung leicht löslicher Niederschlag.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* bringt einen weifsen, in einem Ueberschufs der Zinkoxydlösung leicht löslichen Niederschlag hervor. In der Auflösung entsteht durchs Erhitzen zwar eine Trübung, aber keine bedeutende; sie verschwindet durchs Erkalten nicht vollständig.

Eine Auflösung von *schwefelsaurem Cadmiumoxyd* giebt einen weifsen, in einem Ueberschufs der Cadmiumauflösung leicht löslichen Niederschlag. Die Auflösung erzeugt eine starke Eällung durchs Erhitzen, die aber durchs Erkalten vollständig verschwindet.

Die Auflösung von *Nickelchlorid* giebt einen weifslichgrünen, im Ueberschufs der Nickellösung löslichen Niederschlag. Die Auflösung, die durchs Kochen einen Niederschlag erzeugt, wird durchs Erkalten vollständig klar.

Eine Auflösung von *sehwefelsaurem Kobaltoxyd* bringt einen blauen, im Ueberschufs der Kobaltoxydlösung löslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung ist roth. Durchs Kochen wird in ihr ein rother Niederschlag erzeugt, der sich durchs Erkalten vollständig auflöst.

Eine Auflösung von *Alaun* giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem bedeutenden Ueberschufs der Alaunlösung löslich ist. Die Auflösung erzeugt durchs Erhitzen eine starke Fällung, die gröfstentheils, aber nicht völlig, beim Erkalten verschwindet.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Wismuthoxyd* giebt einen weifsen, in überschüssiger Wismuthlösung nicht löslichen Niederschlag.

In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von *Eiweifs* wird durch phosphorsaures Natron auch nach Zusetzen von Essigsäure keine Fällung bewirkt.

Die wäfsrige Auflösung der ᶜPhosphorsäure unterscheidet sich von der der Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure bekanntlich durch ihr Verhalten gegen die Silberauflösung.

Eine Auflösung von *Chlorbaryum* erzeugt eine nur unbedeutende Trübung; durchs Zusetzen von Ammoniak entsteht aber sogleich ein starker Niederschlag. — Barytwasser bringt schon eine Fällung hervor, wenn die Flüssigkeit auch noch sauer ist. — Durch kohlensaure Baryterde wird in der Kälte die Phosphorsäure nicht vollständig abgeschieden. Die nach mehreren Tagen abfiltrirte Flüssigkeit giebt noch einen Niederschlag durch Hinzufügung von Schwefelsäure.

Eine Auflösung von *Chlorcalcium* giebt keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen. Durch Ammoniak entsteht aber sogleich eine starke Fällung. — Kalkwasser erzeugt einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit auch noch etwas sauer ist.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von *Eiweifs* giebt mit der Auflösung der Phosphorsäure bekanntlich keine Fällung.

Vor Kurzem haben wir durch Svanberg und Struve ein vortreffliches Reagens auf Phosphorsäure in dem *molybdänsauren Ammoniak* kennen gelernt [1]). Dasselbe ist so empfindlich für die Auffindung der kleinsten Spuren von

1) Journ. für pract. Chem. Bd. 44. S. 291.

Phosphorsäure, und kann diese selbst in solchen Verbindungen, in denen die Säure durch andere Reagentien schwer oder gar nicht entdeckt werden kann, nachweisen, dafs in der That durch die Empfehlung von diesem Reagens der analytischen Chemie ein wichtiger Dienst geleistet worden ist.

Setzt man zu der Lösung irgend eines phosphorsauren Salzes eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak, und darauf so viel Chlorwasserstoffsäure oder besser Salpetersäure, dafs der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwindet, so wird die Flüssigkeit sogleich gelb, und setzt selbst bei den geringsten Mengen von Phosphorsäure einen gelben Niederschlag ab, der aus Molybdänsäure besteht, welche aber von einer andern Modification ist, und andere Eigenschaften besitzt, als die auf andere Weise, ohne Gegenwart von Phosphorsäure, dargestellte Molybdänsäure. Ist die zu untersuchende phosphorsaure Verbindung im Wasser unlöslich, so wird sie in ihrer Auflösung in Säuren, namentlich in Salpetersäure, angewandt. Durchs Erhitzen wird die Fällung beschleunigt. Der gelbe Niederschlag ist in Ammoniak löslich, so wie auch in einem Uebermaafs des phosphorsauren Salzes. Deshalb werden auf diese Weise gerade leicht nur geringe Mengen von Phosphorsäure aufgefunden, und es ist sehr gut möglich, dafs gröfsere Mengen derselben sich der Wahrnehmung entziehen können, weil in diesem Falle eine sehr grofse Menge des molybdänsauren Salzes nothwendig ist, um nach Uebersättigung vermittelst Salpetersäure den gelben Niederschlag hervorzubringen.

Man kann deutlich den gelben Niederschlag erkennen, wenn er auch aus einer gefärbten Flüssigkeit gefällt wird, wie z. B. aus einer salpetersauren Auflösung vom phosphorsauren Kupferoxyd, oder aus sauren Auflösungen anderer gefärbter phosphorsaurer Oxyde.

Es ist hierbei aber zu bemerken, dafs nur ^{c}Phosphorsäure und die Salze derselben diese Reaction hervorbringen können. Die andern Modificationen der Phosphorsäure

geben mit dem malybdänsauren Ammoniak nur dann den gelben Niederschlag, wenn sie durch die hinzugesetzte Salpetersäure in ᶜPhosphorsäure verwandelt werden. Diefs geschieht bekanntlich in der Kälte oft sehr langsam und unvollständig. Man kann daher in verdünnten Auflösungen das pyrophosphorsaure Natron sehr lange mit dem molybdänsauren Ammoniak und freier Salpetersäure zusammen stehen lassen, ohne eine Einwirkung zu bemerken. Bringt man aber das Ganze zum Kochen, so erhält man sogleich eine gelbe Flüssigkeit und bald darauf einen gelben Niederschlag.

Versuch einer Trennung der Phosphorsäure von der Pyrophosphorsäure.

Das verschiedene Verhalten des phosphorsauren und des pyrophosphorsauren Natrons gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak liefs mich hoffen, darauf eine Trennung beider Modificationen der Phosphorsäure begründen zu können.

Wenn man pyrophosphorsaures Natron in vielem Wasser auflöst, und die Auflösung mit einer sehr grofsen Menge von Chlorammonium versetzt, so erhält man durch Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak keinen Niederschlag. Erst nach sehr langer Zeit bildet sich eine Fällung, die sich fest an die Wände des Gefäfses absetzt. Ist aber die Menge des Chlorammoniums sehr bedeutend, so erscheint sie oft erst nach einigen Tagen.

1,828 Grm. wasserhaltiges ᶜphosphorsaures Natron, das durchs Verwittern schon eine geringe Menge vom Krystallisationswasser verloren hatte, wurde gemeinschaftlich mit 1,521 Grm. desselben Salzes, das aber zuvor geglüht worden war und 0,611 Grm. pyrophosphorsaures Natron gegeben hatte, in Wasser aufgelöst. Die Auflösung wurde mit 100 Grm. Chlorammonium versetzt, mit 1600 Grm. Wasser verdünnt, und darauf schwefelsaure Magnesia und Ammoniak hinzugefügt. Der Niederschlag wurde nach zwei Stunden abfiltrirt, erst mit chlorammoniumhaltigem und dann

mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Es wurden 0,814 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, die 0,516 Grm. Phosphorsäure enthalten. In den 1,828 Grm. phosphorsauren Natrons sind aber nur 0,391 Grm. Phosphorsäure. Es ist also eine bedeutende Menge Pyrophosphorsäure mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen worden; die Methode der Trennung ist also nicht anwendbar.

II. *Beiträge zur weitern Vervollkommnung des magneto-elektrischen Rotations-Apparats; von Dr. Sinsteden*[1],

Regimentsarzt des in Prenzlau garnisonirenden zweiten Kürassier-Regiments.

Als vor mehreren Jahren die magneto-elektrische Rotations-Maschine als Heilapparat in die medicinische Praxis eingeführt wurde, ging mein Streben dahin, die höchst schmerzhaften Stöfse, welche der Trennungsstrom hervorruft, zu vermeiden, und dagegen mehr die chemische Wirkung des ununterbrochenen, gleichgerichteten Stromes zu benutzen, der auch bei viel gröfserer Stromspannung dennoch leichter ertragen wird. Um aber auf diese Weise auf den so starken Widerstand leistenden menschlichen Körper kräftig einzuwirken, war ein viel stärker wirkender Apparat nöthig, als die sind, welche gewöhnlich zu medicinischen Zwecken benutzt zu werden pflegen.

Diefs war die Veranlassung, dafs ich mir hier einen grofsen Apparat anfertigen liefs, der nach mancherlei vorgenommenen Abänderungen trefflich gelang und mehr leistete, als alle derartigen Apparate, welche ich gelegentlich gese-

1) Geschrieben im Standquartier zu Christiansfeld in Schleswig im Juli vorigen Jahres.

hen, oder über die ich sonst gelesen hatte. Es wurden später von dem hiesigen Verfertiger mehrere solche Apparate hergestellt, und so fand ich Gelegenheit nach und nach 18 magnetische Elektromotoren zu untersuchen, deren Stahlmagnete zwischen 5 und 27 Pfund schwer waren.

Hierbei sammelten sich manche nützliche Erfahrungen, die ich versucht war bekannt zu machen, als ich von der kostbaren zusammengesetzten Maschine von Hrn. Stöhrer in Leipzig hörte, von der, nach dem grofsen Aufwande von drei Stahlmagneten und sechs Inductionsrollen zu urtheilen, ich glauben mufste, dafs dadurch mein Apparat bei Weitem übertroffen seyn würde; weshalb die Mittheilung unterblieb. Da ich aber erst jetzt, vor einiger Zeit, aus der im 3. Stück des 61. Bandes dieser Annalen befindlichen Beschreibung die Stöhrer'sche Maschine näher kennen gelernt habe und sehe, dafs diese ingeniös zusammengesetzte Maschine in mancher Beziehung nicht mehr, in anderer aber viel weniger leistet, als meine einfache, so glaube ich in folgenden Bemerkungen nicht ganz unwichtige Beiträge zur weitern Vervollkommnung eines Apparats mitzutheilen, welcher vielleicht recht bald schon die, zu manchen praktischen Zwecken, unbequeme hydroelektrische Batterie zu ersetzen im Stande seyn dürfte. Ein solcher Ersatz allein schon für die Elektrotelegraphie wäre gewifs von der gröfsten Wichtigkeit.

Und gerade in dieser Beziehung, nämlich zur Erregung eines Elektromagneten, leistet meine Maschine ein Bedeutendes mehr, als der Stöhrer'sche. Denn ein kleiner Elektromagnet mit einer Maschine erregt, trägt eine Last von 100 Pfund — ein gröfserer: drittehalb Centner. Wenn die Maschine einen Elektromagneten in sehr weiter Entfernung auch nur den vierten Theil dieser Last zu tragen anregen könnte, so dürfte diefs vielleicht schon hinreichen, eine telegraphische Vorrichtung, wie die Leonhard'sche, in Bewegung zu setzen.

Ich will nun zunächst einige Leistungen meiner Maschine, damit man sie mit denen der Störer'schen verglei-

chen könne, angeben und dann einige Bemerkungen über die Haupttheile der Maschine anreihen.

1. Vorausschicken mufs ich, dafs meine Maschine an einer kreuzförmigen Ankerplatte vier Inductionsrollen trägt, von denen das eine Paar dazu dient, eine grofse Stromgröfse, das andere, eine grofse Stromspannung hervorzubringen. Der Commutator ist der Oertling'sche, nur, für die beiden Inductoren gleichzeitig zu dienen, etwas abgeändert. Die intermittirende Feder trifft anstatt zweimal, viermal auf einen Horneinsatz, nämlich dann, wenn die Eisenkerne der Inductionsrollen magnetisch geworden sind, und wenn sie aufhören magnetisch zu seyn.

Die Stromwechselungsvorrichtung ist von der Stromunterbrechungsvorrichtung getrennt.

Bei einer Umdrehung des Schwingungsrades macht der Inductor $7\frac{1}{2}$ Umdrehungen, und ist die Maschine einmal in Schwung, so läfst sich auf kurze Zeit wenigstens, das Schwungrad dreimal in einer Sekunde umdrehen.

Da nun bei einer Umdrehung des Inductors vier Funken entstehen, so zeigen sich bei der angegebenen Geschwindigkeit des Schwungrades in einer Sekunde 90 Funken, oder, wenn man, wie der Commutator es gestattet, beide Paare Inductionsrollen gleichzeitig wirken läfst, 180 Funken. Bei dieser Schnelligkeit der Aufeinanderfolge der Funken erscheinen dieselben nicht mehr als entstehend oder verschwindend, sondern sie zeigen sich an den beiden Stellen des Commutators, wo sie statthaben, als ruhende Feuerkugeln, die mit einer lockern, nach aufwärts konisch geformten Flammenhülle umgeben sind; daraus sprühen ununterbrochen lange Feuerstrahlen hervor, von denen jeder mit einem strahligen Sterne endigt. Besonders schön ist diese Erscheinung, wenn man etwas Oel auf die intermittirende Walze des Commutators bringt, und dann mit einem Holzstäbchen, welches gleichfalls in Oel und darauf in Eisenpulver getaucht ist, diese Walze berührt; es fahren dann knallend ganze Bündel Feuerstrahlen hervor, von denen manche fufslang wegsprühen.

Dieses findet besonders beim Quantitätsinductor statt. Die Funken des Intensitätsinductors sind nicht rund, sondern fahren im Zickzack, wie Blitze über den Horneinsatz der Commutatorwalze leckend, gerade aus oder seitlich nach dem Metall der Walze, 4 bis 6 Linien weit. Ihre Flammenhülle entzündet einen gewöhnlichen trockenen Papierstreifen oder einen Flocken Baumwolle ohne allen Spiritus oder Terpenthinöl. Streicht man etwas Kreide auf die intermittirende Walze, so leuchten die Funken mit blutrothem Lichte. Streicht man einige Tropfen Terpenthinöl auf die Walze, so verprasselt dieses Anfangs in einer lokkern, nicht russenden Flamme, dann aber, wenn sich fein vertheilter Kohlenstoff auf die Walze abgesetzt hat, entsteht eine schneeweifse, so hell leuchtende Feuerkugel, dafs man bei deren Lichte, in der Entfernung mehrerer Schritte, gewöhnliche Schrift sehr gut lesen kann. Diese Feuerkugel, da sie ruhig auf dem Commutator liegt, kann bequem mit dem Zirkel gemessen werden, sie mifst 5 Millimeter im Durchmesser. Hält man eine Hand über dieser leuchtenden Kugel, so sieht man an der schneeweifs beleuchteten Stubendecke einen schwarzen, so scharf geschnittenen Schattenrifs, dafs er lebhaft an die Schatten, welche das Drummond'sche Licht giebt, erinnert. Dieser Schatten erscheint stetig, nicht kommend und verschwindend. Auch bleibt die kreuzförmige Ankerplatte bei den Funken stets sichtbar: man sieht dieselbe ununterbrochen an einer Stelle, nur macht sie eine kleine Bewegung vorwärts und rückwärts, da durch ungleiches Ausbrennen des Eisens der Commutatorwalze auf der Grenze der Horneinsätze, die Stromunterbrechung nicht ganz genau in einer und derselben Lage des Inductors geschieht. Eine frappante Erscheinung hatte ich, als ich einst, diese Funken betrachtend, rasch hinter mich sehen wollte und den Kopf schnell drehte; plötzlich sah ich eine Reihe von 5 bis 6 Funken auf den Drahtwindungen des Inductors. Ich hielt die Maschine an, um den Seidenüberzug der Inductorspirale zu untersuchen, weil ich glaubte, dieser müsse beschädigt, und die Funken von ei-

ner entblöſsten Drahtwindung zur nächsten übergesprungen seyn. Ich überzeugte mich aber bald, daſs eine solche Beschädigung nicht stattfand und daſs hier eine Täuschung durchs Auge geschehen war. Bei wiederholtem Drehen der Maschine richtete ich meine Augen auf die Funken des Commutators und wendete nun rasch den Blick nach links; sogleich sah ich eine Reihe von 6 Fünkchen rechts, wie auf den Drahtwindungen liegen; ich wendete den Blick nach rechts, nun sah ich die Funkenreihe links vom Commutator; drehte ich schnell, so sah ich eine lange Reihe Fünkchen, drehte ich langsamer, so war die Funkenreihe kürzer. Die Erklärung dieser Erscheinung ist sehr einfach: Sieht das Auge unverwandt auf die discontinuirlichen Funken des Commutators, so treffen alle *eine* Netzhautstelle, so rasch hinter einander, daſs der Netzhauteindruck des ersten Fünkchens noch nicht erloschen ist, wenn das zweite erscheint; man hat also den Eindruck eines *continuirlichen* ruhenden Funkens; wendet man das Auge, so trifft das erste Fünkchen eine andere Stelle der Retina als das zweite, dieses eine andere als das dritte u. s. w.: daher sieht man *abgesonderte* Fünkchen — und weil der Netzhauteindruck des ersten Fünkchens noch nicht vorüber ist, wenn das zweite, dritte, und vierte erscheint, so sieht man die ganze Reihe Fünkchen *gleichzeitig* auf dem Gegenstande, als Hintergrunde, schweben, den jetzt der Blick erfaſst hat. Daſs beim Drehen des Kopfs nach links, die Fünkchen nach rechts laufen, erklärt sich aus dem *Gradesehen*, bei *umgekehrtem* Netzhauteindrucke. Der Punkt, wo die Funken auf der Commutatorwalze entstehen, bleibt immer derselbe; fixirt das Auge diesen Punkt, so trifft der Eindruck der Funken nahe das Centrum der Retina, dreht sich das Auge nach links, so trifft der zweite ein paar Grade weiter auf die linke Hälfte der Retina, der dritte noch wieder ein paar Grade weiter nach links und vorn, der vierte abermals mehr links und weiter nach vorn, der Linse näher: *gesehen* werden also die Funken nach rechts, der zweite rechts vom ersten, der dritte rechts vom zweiten, der vierte noch

weiter rechts und nach hinten zu. Denn die Retina hat anatomisch die entgegengesetzte oder umgekehrte Lage des Hautgefühls- und Tastorgans, und physiologisch auch die umgekehrte Empfindung ihrer Ortslage. Das Auge ist, im Vergleich mit dem Gefühlsorgan, umgekehrt, und dieses umgekehrte Organ empfängt auch einen umgekehrten Eindruck; so ist Einheit und Uebereinstimmung in den Wahrnehmungen, die wir durch diese in entgegengesetzte Lage gestellten Organe machen. Von innen heraus verbreiten sich die Gefühlsnerven auf die *convexe Hautoberfläche* des Körpers, von aufsen hinein breitet sich die Retina in die innere *Hohlfläche* des Auges. Die Oberfläche der linken Körperhälfte ist eine linke Perceptionsfläche, die linken Hohlflächen beider Augen dagegen sind rechte Perceptionsflächen — und ebenso physiologisch: die linke Oberfläche des Körpers, durch einen Reiz erregt, fühlt sich links, die linken Hohlflächen der Augen durch Druck oder Licht erregt, fühlen sich rechts. Ein Druck (von Aufsen) auf die linken Hohlflächen der Augen, läfst mich diese als rechte Körpertheile fühlen, läfst mich rechts als Druckbild einen feurigen Kreis sehen; den Gegenstand, der seine Strahlen auf diese linken Hohlflächen der Augen wirft, den sehe ich rechts u. s. w. Vergl. meinen Aufsatz in der Med. Zeitung von dem Verein für Heilkunde in Preufsen, Jahrgang 1842. No. 5 und 6: Verständigung des scheinbaren Widerspruchs zwischen dem Aufrechtsehen und dem umgekehrten Netzhauteindrucke, und Darlegung der Nothwendigkeit des umgekehrten Netzhautbildes zum Aufrechtsehen.

2) Ein Platindraht, 3 Zoll lang und etwa $\frac{1}{18}$ Linien dick, welcher der geringen Abkühlung wegen zu einer platten Spirale aufgerollt ist, und sich unter einer kleinen Glasglocke befindet, erhitzt sich durch den Strom des Quantitätsinductors so, dafs er seiner ganzen Länge nach weifsglüht. Wenn zwei eine halbe Linie dicke, 200 Fufs lange Kupferdrähte an den Rotationsapparat angeschraubt und am entgegengesetzten Ende durch ein 1 Zoll langes Stückchen Platindraht verbunden werden, so glüht der Platindraht

noch lebhaft und entzündet ein darauf liegendes Flöckchen Baumwolle in 2 bis 3 Sekunden, Schiefsbaumwolle in demselben Augenblick, wo der Draht geschlossen wird, nicht anders, als wenn die 400 Fufs lange Drahtleitung nicht eingeschaltet gewesen wäre.

Auch ein Barlow'sches Rad von $3\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser rotirt in dieser Entfernung lebhaft; jede Speiche, die aus dem Quecksilber geworfen wird, läfst einen klatschenden Schall hören und weifse Dämpfe verbrennenden Quecksilbers ziehen umher.

3. Das Verbrennen einer Kohle geht sehr glänzend vor sich, besonders giebt eine Ebenholzkohle durch den Intensitätsstrom verbrannt, ein schönes Licht. Solche Kohle, welche vor länger, als einem Jahre gebrannt war, und offen gelegen hatte, diesem Strome ausgesetzt, zeigte Anfangs schöne Funken, ohne selbst ins Glühen zu kommen, dann stieg ein Dampf von ihr auf und gleich darauf fing sie an zu brennen. Diese nicht frisch geglühte Kohle verbrannte noch gleich lebhaft bei Einschaltung der obigen 400 Fufs Kupferdraht.

4. Wasserzersetzung geht durch den Quantitätsstrom sehr energisch vor sich; mit Platinelektroden, die 1 Zoll rh. lang und $\frac{3}{4}$ Linie breit sind, entwickelt sich in 75 Sekunden 1 Kubikzoll Knallgas. Auch andere elektrolytische Wirkungen können durch den Quantitätsinductor sehr gut vorgenommen werden. Ich habe zwei 14 Zoll hohe Kirchengefäfse von Neusilber mittelst dieses Stromes aus einer Cyankalium-Goldlösung sehr dauerhaft vergoldet, da sich dieselben seit ein paar Jahren unverändert schön erhalten haben. — Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich eine wegen ihrer aufserordentlichen Stärke bemerkenswerthe Polarisation der Elektroden. Nachdem nämlich die Vergoldung des Gefäfses bereits vollständig eingetreten war und der elektromagnetische Rotationsapparat stillstand, sah ich, dafs oft der Leitungsdraht, welcher das vergoldete Gefäfs mit dem Federhalter des Rotationsapparats verbindet, abgenommen wurde, jedesmal an der Trennungsstelle ein kräftiges

Fünkchen entstand. Solcher Fünkchen konnten hintereinander gegen 200 erhalten werden.

Wurde der Apparat, nachdem die Fünkchen zu erscheinen aufgehört hatten, auch nur eine Minute lang in Bewegung gesetzt, so konnten jetzt beim Stillstande des Apparats durch Oeffnen der Kette wieder eben so oft Fünkchen hervorgebracht werden. Der Commutator des Apparats stand dabei natürlich so, dafs das vergoldete Gefäfs und die ihm in der Cyankalium-Goldlösung gegenüberstehenden (3) Goldblättchen durch den Draht der Inductionsrollen geschlossen waren.

Die energische elektromotorische Kraft dieser einfachen Ritter'schen Ladungs-Kette, denn eine solche stellte diese Vorrichtung ja dar, erklärte ich mir daraus, dafs das vergoldete Gefäfs blank und von grofser Oberfläche, die, während der Vergoldung als Anode dienenden (3) Goldblättchen dagegen nur klein und mit einem Ueberzuge von Cyangold belegt waren, welches sich beim Stillstande der Maschine allmählig im Elektrolyten wieder auflöste; — denn sichtbar wenigstens hatten sich beim Vergoldungsprocefs keine Gase an den Elektroden gezeigt.

Als ich später im 4. Stück des 66. Bandes dieser Annalen von der grofsen Positivität des Silbers in einer Cyankaliumlösung gelesen hatte, fertigte ich mir aus chemisch reinem, durch Reduktion des Chlorsilbers mittelst eines Stückes Eisen gewonnenem Silber zwei vollkommen gleiche, runde Platten von 2 Zoll Durchmesser, die mit angeschmolzenen Drähten von demselben Metall, an ein gut gefirnifstes Holzklötzchen $\frac{1}{2}$ Zoll weit von einander angeschraubt waren und mit den freien Enden der vorstehenden Drähte leicht mit dem Rotationsapparate oder mit einem Galvanometer verbunden und genau gleichzeitig in einen Elektrolyten getaucht werden konnten. Bevor nun noch ein elektrischer Strom durch diese Platten, welche in einer Cyankaliumsilberlösung tauchten, hindurchgeleitet war, zeigten sie, durch das Galvanometer geschlossen, durchaus keine Ablenkung der Magnetnadel, was ich für einen Beweis nahm,

dafs beide in Metall und Oberflächenbeschaffenheit vollkommen gleich waren. Jetzt liefs ich den vom Magnetelektromotor erregten Strom eine Minute lang hindurchgehen, wobei eine starke Gasentwickelung stattfand und die, die Kathode bildende Silberplatte mit einem feinen Pulver regulinischen Silbers, die Anode mit einem grauen Anflug von Cyansilber und Chlorsilber sich belegte. Die Maschine wurde nun angehalten und so gestellt, dafs die beiden in der Cyankaliumsilberlösung tauchenden Silberplatten durch die Inductionsspirale des Rotationsapparats geschlossen waren. Jedesmal wenn jetzt diese Ladungskette geöffnet wurde, erschien ein glänzendes Fünkchen, wobei ein ruckender Stofs durch das plötzlich umgekehrt Magnetischwerden der den Polen des Stahlmagnets gegenüber stehenden Eisenkerne des Inductors hörbar wurde. Solcher Fünkchen konnten wieder gegen 200 hervorgerufen werden. Nachdem die Fünkchen aufgehört hatten zu erscheinen, löste ich die Silberplatten vom Rotationsapparat, ohne sie aus der Flüssigkeit zu heben, und schlofs sie durch ein Galvanometer von 200 Drahtwindungen — worauf die Nadel heftig herumgeschleudert wurde, und sich auf 40° einstellte. Der Strom ging von der mit Cyansilber bedeckten Silberplatte aus, wurde allmählig schwächer, so dafs die Nadel nach einiger Zeit auf 23° zurückging.

Ich nahm die Platten jetzt aus dem Elektrolyten, tauchte sie einige Augenblicke in siedendes Wasser, um alles anhaftende Gas, von welchem sich aber sichtbar jetzt nichts zeigte, zu entfernen, tauchte sie wieder gleichzeitig in den Elektrolyten, und schlofs sie durchs Galvanometer: die Nadel machte dieselben Bewegungen wie vorher, sie stellte sich auf 40° ein und ging etwas früher auf 23° zurück. Jetzt scheuerte ich die Silberplatten mit einem bereitliegenden Stäbchen Lindenholz und feinem Sande, spülte sie in destillirtem Wasser sorgfältig ab, und überzeugte mich, dafs jetzt beide Platten genau dieselbe blanke Oberfläche zeigten. Wieder genau gleichzeitig in den Elektrolyten getaucht und durch das Galvanometer geschlossen, lenkten

sie die Nadel abermals bis auf 40° ab. Diese kehrte etwas früher auf 20° zurück, aber erst nach etwa einer Stunde stand sie wieder in 0° ein. Wurden die Platten, während sie noch eine starke Ablenkung der Nadel bewirkten, aus dem Elektrolyten genommen, mit destillirtem Wasser abgespült und getrocknet, so bewirkten sie, wenn sie nach länger als einem Jahre wieder in den Elektrolyten getaucht wurden, jetzt noch eine Ablenkung der Galvanometernadel von einigen 30 Graden.

Hier ist also eine einfache Ladungskette von nur 2 Zoll Durchmesser der Platten, welche, durch eine, einen Eisenkern umschliefsende Drahtspirale geschlossen, beim Oeffnen Funken giebt. Es ist Schade, dafs Herr Professor Jacobi bei dem Versuche, den er im 2. Stück des 69. Bandes, S. 211 dieser Annalen beschreibt, es unterlassen hat, die *beiden* noch mit *Gold bedeckten* Platinplatten, die als Elektroden gedient hatten, durch das Galvanometer zu schliefsen, bevor er die eine Platinplatte durch Umkehrung des Stroms wieder ganz vom Golde befreit hatte. Der Polarisationsstrom dürfte in diesem Falle eben so grofs gewesen seyn, wie der war, welcher sich zeigte, wenn die goldbedeckte Platinplatte der vom Golde befreiten Platinplatte gegenüber stand, — aber es wäre dann der Fall gewesen, dafs zwei ganz homogene Metallplatten, in einer und derselben Flüssigkeit tauchend, einen kräftigen und lang dauernden Strom hervorgebracht hatten. In meinem Versuche war es so.

Der Strom, welcher von den in siedendes Wasser getauchten wohlgescheuerten, ganz gleichen Silberplatten in der Cyankaliumsilberlösung entstand, konnte wohl nur dadurch hervorgebracht werden, dafs die Silberplatten durch den hindurchgeführten elektrischen Strom für eine Zeit lang eine elektrisch-heterogene Natur behaupteten und sich zu einander wie zwei verschiedene, in der elektrischen Spannungsreihe entfernt stehende Metalle verhielten, so lange, bis sich das, durch den primären elektrischen Strom in ihnen gestörte elektrische Gleichgewicht wieder hergestellt

hatte. Der secundäre Strom wäre dann als die Ausgleichung des in ihnen durch den primären Strom gestörten Gleichgewichts zu betrachten. Findet hierbei ein chemischer Procefs statt, so kann er nur Folge, nicht Ursache des Stromes seyn, denn unter sonst gleichen Bedingungen wird eine Flüssigkeit auf zwei ganz gleiche Metallplatten nicht chemisch verschieden einwirken. Das *primum movens* des nicht unbedeutenden Stroms war also Contactwirkung, nicht chemischer Procefs. In geschicktern Händen liefsen sich vielleicht aus solchen Versuchen Beweise für die Contacttheorie herleiten, denen die Anhänger der chemisch-elektrischen Theorie nichts anhaben könnten.

Ich will nur noch anführen, dafs die Silberplatten auch in andern Elektrolyten, namentlich in Auflösungen von Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. m. dieselben angegebenen Erscheinungen darboten. Kupferplatten in Kupfervitriollösung zeigten die Erscheinung des Funkens nicht.

5. Ein Elektromagnet von 2⅓ Zoll Länge und 1¼ Zoll Dicke der Schenkel, durch den Quantitätsinductor erregt, trägt, wie schon erwähnt, 100 bis 110 Pfund. Ein gröfserer von 12 Zoll Länge und 1⅓ Zoll Dicke der Schenkel, auf welche in zwei Lagen ein 1½ Linien dicker Messingdraht gewunden ist, trägt mit einem dritten Paar Inductionsrollen, welche an Stelle eines Paares der vorerwähnten Rollen sehr leicht auf die kreuzförmige Ankerplatte der Maschine angeschraubt werden können und auf welche als Inductionsspirale zwei ¾ Linien dicke und 80 Fufs lange Kupferdrähte parallel neben einander aufgewickelt sind, — eine Last von drittehalb Centnern. Diese Last würde nach Jacobi um das vierfache vermehrt werden können, wenn man statt eines einfachen Ankers, einen Elektromagneten als Traganker vorlegte [1]).

6. Die physiologischen Wirkungen der Maschine sind der Art, dafs die Trennungsströme der beiden ersten Paare der Inductionsrollen ohne Schwächung mittelst auf die Pole

1) Vergl. Annalen Bd. 61. S. 273.

des Stahlmagnets aufgelegter Moderireisen nicht wohl ertragen werden können.

Der unterbrochene, gleichgerichtete oder alternirende Strom des Intensitätsinductors läfst sich bei mäfsiger Geschwindigkeit des Umdrehens ertragen, bei vermehrter Geschwindigkeit aber treten, wenn man die Handhaben auch mit ganz trockenen Händen hält, bald Krampf im Schlunde, Vomituritionen und wirkliches Erbrechen ein.

7. Die elektrischen Spannungserscheinungen, welche der Intensitätsinductor zeigt, habe ich in einem früheren Aufsatze in diesen Annalen angegeben. (Pogg. Ann. Bd. 69. S. 353.) — Aus dem Angeführten geht nun hervor, dafs meine einfache Maschine in mancher Beziehung beinahe den gleichen Effect hervorbringt, wie die dreifache Stöhrer'sche; dafs sie aber einen Elektromagneten mehr als 20 Mal stärker zu erregen vermag, als die Stöhrer'sche.

Die Meinung des Hrn. Stöhrer, dafs man durch Combination dreier Magnete und sechs Inductoren die Stärke des Inductionsstroms auf eine Höhe bringen könne, die für die Construction mit *einem*, wenn auch noch so grofsem künstlichen Magnete unerreichbar wäre, ist im Allgemeinen ohne Zweifel wahr, aber so, wie die zusammengesetzte Stöhrer'sche Maschine bisjetzt noch beschaffen ist, wird diese Meinung durch meine einfache Maschine thatsächlich widerlegt.

Der Grund warum diese einfache Maschine so viel leistet, wie jene dreifache, erklärt sich vielleicht aus nachfolgenden Bemerkungen über die einzelnen Hauptttheile der Maschine.

A. Der Stahlmagnet.

Stahlstäben Magnetismus mitzutheilen, sind in jüngster Zeit sehr zweckmäfsige Methoden angegeben worden; durch sie wird eine Stahllamelle leicht bis zur Sättigung magnetisirt. Allein das hat man schon früher auch gekonnt; wir haben durch diese Methoden keine gröfsere und kräftigere Magnete erhalten, als wir schon hatten — und zwar aus

dem Grunde, weil sie nur lehren, einzelne Lamellen bis zur Sättigung zu magnetisiren, nicht aber auch, viele solcher Lamellen zu einem grofsen Magneten zweckmäfsig zusammenzustellen und seiner Ladung Dauer zu geben.

Herr Elias in Harlem vermochte durch seine Methode einer Stahllamelle von einem Kilogramm Gewicht, eine constante Tragkraft von 13,23 Kilogrammen mitzutheilen. Aber das ist keine bedeutende Kraft für einen so kleinen Magnet; man findet bei vielen ältern Schriftstellern eine viel gröfsere Tragkraft für so kleine Stahlbügel angegeben. Welches Resultat er erzielte, wenn mehrere solcher Lamellen zu einem grofsen Magneten zusammengestellt werden, hat er nicht angegeben.

Herr Professor Herrenschneider [1]) bezeugt, dafs ein von Dr. Keil verfertigter Magnet, durch allmählige Belastung ein Gewicht von 497 Pfunden trägt. Allein es fragt sich, was dieser Magnet trägt, wenn der Anker öfter abgerissen worden, was also seine constante Tragkraft ist. Auf diese kommt es doch nur an, wenn man Magnete zu physikalischen Zwecken anwenden und sie nicht blofs als ein Curiosum im physikalischen Kabinette aufhängen will. Hierzu bedarf es nicht einmal des Stahls, denn man kann bekanntlich auch einen Eisenbügel so laden, dafs er, bevor der Anker einmal abgenommen worden ist, ein bedeutendes Gewicht trägt. Ich befürchte, dafs obiger 38pfündige Magnet einen zu den 497 Pfunden, die er durch allmählige Belastung und vor einmaliger Abnahme des Ankers (?) trägt, nicht verhältnifsmäfsig gleich grofse constante Tragkraft besitzt; warum wäre sonst seine constante Tragkraft, die für den Physiker doch eigentlich nur von Interesse seyn kann, nicht angegeben?

Wenn sie aber nicht genügte, so bin ich überzeugt, dafs sie aus keinem andern Grunde ungenügend war, als weil eben die ursprüngliche Ladung so unverhältnifsmäfsig grofs war.

1) Vergl. Der mineralische Magnetismus etc. etc. vom Professor Dr. Keil. Erlangen 1846.

1. Wenn man nämlich eine *gröfsere* Menge freien Magnetismus an den Polen einer Stahllamelle anhäuft und durch ein vorgelegtes dickes Stück Eisen bindet, als die Coërcitivkraft des Stahls, für sich allein, dort erhalten kann, so wird nach Hinwegnahme dieses Eisenstücks, die Coërcitivkraft des Stahls allein nun diesen übermäfsig angehäuften freien Magnetismus nicht mehr auseinander halten können; das Uebermaafs wird vielmehr jetzt die Coërcitivkraft des Stahls überwinden und von den Polen die Schenkel entlang zurückgehen und in der Mitte der Lamelle in Null zusammenfallen. Die Lamelle kann aber jetzt nicht mehr bis zur Sättigung magnetisirt seyn, weil durch das Zurückgehen einer grofsen Menge freien Magnetismus von den Polen nach der Mitte, gewissermafsen ein falscher Magnetisirungsstrich vollführt worden ist: freier Nordmagnetismus ist vom Nordpol, freier Südmagnetismus vom Südpol die Schenkel rückwärts entlang nach der Mitte der Lamelle geführt, dieselbe also theilweis wie durch einen Rückstrich entmagnetisirt worden. Es ist einleuchtend, dafs je gröfser der, über das Verhältnifs der Coërcitivkraft an den Polen gehäufte und durch ein Eisenstück gebundene Magnetismus war, um desto mehr die Lamelle nach Abnahme des bindenden Eisenstücks geschwächt werden mufs: es ist dann nämlich so, als ob mit einem um so stärkeren Streichmagneten ein Rückstrich vollführt worden wäre. — Nimmt man daher einen aus vielen Lamellen zusammengesetzten Magneten und bindet durch Streichen und Abnehmen mit vorgelegtem Anker, in jeder einzelnen Lamelle eine gröfsere Menge freien Magnetismus, als der Coërcitivkraft des Stahls porportional ist, so wird man, nachdem alle diese überladenen Lamellen zusammengefügt sind, eine aufserordentliche Menge Magnetismus an den Polen angehäuft erhalten; hängt man jetzt Gewichte an den Anker, so wird er eine aufserordentliche Tragkraft zeigen, — sowie aber der Anker nur einmal abreifst, wird der Magnet aufserordentlich geschwächt, weil eine aufserordentliche Menge freien Magnetismus, welchen die Coërcitivkraft des Stahls allein

nicht auseinander halten kann, die Schenkel rückwärts entlang nach der Mitte zurückgeht, was denselben Erfolg hat, als wenn mit einem sehr starken Streichmagneten ein Rückstrich gemacht worden wäre.

Hieraus folgt also die Regel, dafs man beim Streichen eines zusammengesetzten Magneten nicht mehr freien Magnetismus an den Polen aufhäufen darf, als der Coërcitivkraft des Stahls proportional ist; streicht man die Lamellen an einem kräftigen Streichmagneten, so darf man sie nicht mit vorgelegtem Anker abnehmen, sondern man mufs sie frei abnehmen und dann erst einen Anker anlegen.

2. Wenn man einen schwachen Magneten mit gleichnamigen Polen auf einen starken Magneten legt, so wird der Magnetismus des ersten geschwächt, vernichtet, oder es werden selbst seine Pole umgekehrt, je nach der Stärke des gröfsern Magneten. Demgemäfs mufs man beim Zusammenlegen eines aus vielen und verschiedenen starken Lamellen zusammengesetzten Magneten sorgfältig vermeiden, eine dünne Lamelle auf eine starke zu legen, oder eine einzelne Lamelle auf 4, 5 bis 6 schon zusammengelegte Lamellen zu bringen; erstere würde dadurch sehr geschwächt werden. Am zweckmäfsigsten ist es daher, zu zusammengesetzten Magneten nur gleich starke Lamellen zu wählen, und diese nach dem Streichen so zusammen zu legen, dafs immer nur zwei gleich starke Pole zusammenkommen. Zuerst lege man daher die gestrichenen Lamellen ohne Anker zu zweien zusammen, dann zwei zu zweien, darauf vier zu vieren, acht zu achten u. s. w. So vermeidet man durch das Zusammenlegen selbst, die Schwächung einzelner Lamellen.

3. Es ist theoretisch nicht klar, was geschieht, wenn man mehrere magnetisirte Lamellen zusammenlegt und zu einem Magneten verbindet; dafs sich hierbei die Kräfte der einzelnen Lamellen nicht summiren, ist gewifs. Vielmehr gehen hierbei grofse Veränderungen der Kräfte der einzelnen Lamellen vor sich, und diese Veränderungen sind noch wenig berücksichtigt und studirt worden. Nimmt man einen

frischgestrichenen, starken zusammengesetzten Magneten auseinander, und prüft die Tragkraft jeder einzelnen Lamelle, indem man sie frei abnimmt und dann einen Anker anlegt, so findet man, dafs nur einzelne Lamellen ihre ursprüngliche Tragkraft behalten haben, andere sind sehr schwach, — bei sehr grofsen aus mehr als 5 oder 7 Lamellen zusammengesetzten Magneten, finden sich eine oder zwei Lamellen beinahe alles Magnetismus beraubt, so dafs sie auch nicht das leichteste Eisenstäbchen zu tragen vermögen. Diese indifferenzirte Lamelle ist nicht immer die äufserste; bei aus mehr als 7 Lamellen zusammengesetzten Magneten, habe ich sie nie in der obersten oder untersten, sondern immer in einer der Mitte näher liegenden gefunden.

Auf etwas ähnliches hat Coulomb aufmerksam gemacht; er zeigte durch Versuche, dafs die magnetische Kraft in Büscheln aus vielen gleich starken Magnetnadeln zusammengesetzt, nach der Mitte zu abnimmt. Untersucht man diese geschwächte Lamelle genauer, indem man ihre Schenkel perpendikulär an dem Pol einer horizontalen Magnetnadel langsam vorbeiführt, so zeigt sich sogleich, dafs diese Lamelle nicht zwei regelmäfsige Pole hat, sondern dafs jeder Schenkel in der Nähe des Bogens einen Folgepunkt zeigt.

Ist das Auseinandernehmen des Magneten vorsichtig und mit Vermeidung schädlicher Manipulationen geschehen, und hat man nach der Untersuchung der einzelnen Lamellen, sie alle wieder zusammengelegt und festgeschraubt, so findet man, dafs jetzt der Magnet beinahe wieder eben so stark ist, wie zuvor; und doch sind, wie man sich überzeugt hat, schwache oder fast indifferente Lamellen in ihm. Die Kraft, welche jede einzelne Lamelle für sich vor dem ersten Zusammenlegen hatte, kann also, nachdem sie zusammengelegt sind, und ein Ganzes bilden, nicht mehr fortbestehen. Und da der Magnet, nachdem man ihn aus einander genommen, einzelne Lamellen in ihm schwach oder indifferent gefunden und wieder zusammengeschraubt hat, jetzt dennoch dieselbe Tragkraft zeigt, wie vorher, so mufs man wohl annehmen, dafs der *ungleiche* Kraftzustand der

einzelnen Lamellen die naturgemäfse Constitution des zusammengesetzten Magneten, als Ganzes betrachtet, ist. Dieses wird um so wahrscheinlicher, weil sich die magnetische Kraft auch dann in den einzelnen Lamellen ungleich vertheilt zeigt, wenn man nicht jede einzelne Lamelle für sich, sondern alle zusammen in ein Ganzes verbunden, magnetisirt hat; eine Methode auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Wie sich in einem sehr langen Stahlstabe, den man magnetisirt, Folgepunkte bilden, also mehrere Abwechselungen von Kraftpunkten und Indifferenzpunkten, so scheint sich auch, wenn man die Dimension der Dicke eines Magneten sehr vermehrt, der Magnetismus sein Substrat in mehrere Bündel zu spalten, die durch indifferente Schichten von einander gesondert und auch wieder verbunden sind. Nachdem: *natura quo vergit, eo ducenda est*, habe ich versucht, der Natur in dieser Anordnung nachzuahmen: Beim Zusammensetzen eines aus 8 Lamellen bestehenden Magneten ordnete ich nämlich die neu gestrichenen Lamellen zu vier, aus je zwei Lamellen bestehenden Bunden, und legte zwischen diese Bunde, zunächst den Polen drei dünne sehr harte quadratische Stahlplatten, oder in einem andern Versuche, drei dünne weiche Eisenplatten, deren Seiten der Breite der Schenkel des Magneten gleich waren, in der Voraussetzung, dafs jetzt die freien magnetischen Kräfte der einzelnen Bunde durch diese Platten entweder isolirt oder geleitet, so gegenseitig auf einander einwirken würden, wie es das uns unbekannte Gesetz zu fordern scheint, ohne dazu eine Stahllamelle benutzen zu müssen, deren Magnetismus hierbei verloren geht. In beiden Versuchen gab aber eine Messung der Tragkraft dieser so zugerichteten Magnete kein Resultat, das näher anzugeben verlohnte, wenn nämlich nicht die Einrichtung, wie ich sie unter §. 7. noch angeben werde, getroffen war.

(Schlufs im nächsten Heft.)

III. *Ueber die Veränderungen, welche in den bisher gebräuchlichen Formeln für das Gleichgewicht und die Bewegung elastischer fester Körper durch neuere Beobachtungen nothwendig geworden sind; von R. Clausius.*

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Regnault: *De la compression des liquides etc.* [1]) macht der Verf. in Bezug auf die Formveränderungen, welche das bei Versuchen über die Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten angewandte Piezometer unter dem Drucke erleidet, darauf aufmerksam, dafs die gewöhnlich zur Bestimmung derselben gebrauchten Gleichungen zwar theoretisch entwickelt, aber noch nicht hinlänglich durch Beobachtungen bestätigt seyen.

Das Verhalten elastischer fester Körper unter der Einwirkung fremder Kräfte, sowohl im Zustande des Gleichgewichtes, als in dem der Bewegung, ist schon mehrfach Gegenstand sehr gediegener mathematischer Untersuchungen gewesen, besonders von Navier, Poisson, Cauchy, Lamé und Clapeyron. Indem diese von den Molekularwirkungen ausgehen, gelangen sie auf verschiedenen Wegen alle zu Resultaten, welche im Wesentlichen vollständig mit einander übereinstimmen. Dadurch haben diese Resultate noch mehr Vertrauen gewonnen, als schon die einzelnen Namen jener Verfasser erwecken mufsten; doch blieb dessenungeachtet eine Bestätigung derselben durch das Experiment sehr wünschenswerth.

Hr. Regnault giebt in dem erwähnten Memoire mehrere Methoden zu einer entscheidenden Prüfung an, und auf seine Veranlassung hat Hr. Wertheim eine solche wirklich angestellt [2]). Dabei hat er das wichtige Ergebnifs gefunden, dafs jene Formeln in der That nicht mit

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI.*

2) *Mém. sur l'équibre etc. Ann. de chim. et de phys. IIIe Serie, T. XXIII,* im Auszuge diese Annalen Bd. 74.

der Wirklichkeit übereinstimmen. Wenn nämlich ein elastischer Körper z. B. in der Gestalt eines prismatischen Stabes durch ein angebrachtes Gewicht etwas gedehnt wird, so dafs seine ursprüngliche Länge l in $l\ (1 + \delta)$ übergeht, so vermehrt sich dabei seyn Volumen nicht ebenfalls im Verhältnisse $1 : 1 + \delta$, sondern mit der Längendehnung findet zugleich eine seitliche Zusammenziehung statt, welche der Vergröfserung des Volumens entgegenwirkt. Nach den theoretischen Formeln würde die wirklich entstehende Volumvermehrung $= \frac{1}{2}\delta$ seyn; Hr. Wertheim dagegen hat sie durch mehrere Versuche ziemlich nahe $= \frac{1}{3}\delta$ gefunden.

Nach dieser Thatsache erfordern die theoretischen Untersuchungen eine erneute Aufmerksamkeit. — Zunächst mufs man fragen: ob nicht unter den schon aufgestellten Formeln auch solche vorkommen, die sich durch Bestimmung von Constanten mit der Beobachtung in Einklang bringen lassen? und dazu bietet allerdings eine von Hrn. Wertheim angeführte Entwickelung von Cauchy Gelegenheit. In dieser [1]) hat der Verf. den Körper nicht als Aggregat von Molekulen, sondern als eine continuirliche Masse angesehen, und es sind dadurch zwei Constante, deren Verhältnifs sich bei jener anderen Betrachtungsart aus der Zusammenwirkung der Molekularkräfte ergiebt, vollkommen unbestimmt geblieben, indem es dem Experimente vorbehalten ist, ihr Verhältnifs festzustellen. Diese Formeln sind also ganz geeignet, dem gefundenen Resultate angepafst zu werden, und Hr. Wertheim bestimmt demgemäfs jenes Verhältnifs. — Dagegen ist es nicht gerechtfertigt, dafs derselbe dann auch diejenigen Formeln, welche Cauchy in zwei darauf folgenden Memoiren [2]) *aus der Betrachtung der Molekularwirkungen* abgeleitet hat, einer ähnlichen Behandlung unterwirft.

Es seyen nämlich in einem festen Körper die einzelnen Molekule etwas aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben, und für einen Punkt mit den Coordinaten x, y, z die Ver-

1) *Exerc. de math. III.* 160.

2) *Exerc. de math. III.* 188 und 213.

schiebungen nach den drei Coordinatenrichtungen mit ξ, η, ζ bezeichnet. Denkt man sich dann durch diesen Punkt irgend eine Ebene gelegt, so wird der an der einen Seite derselben befindliche Theil des Körpers auf den anderen Theil einen gewissen Zug oder Druck ausüben, den man mit dem Worte Spannung bezeichnet. Diese läfst sich für jeden Punkt der Ebene, also z. B. für den Punkt $x\ y\ z$, nach Richtung und Gröfse, und somit auch nach ihren in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten bestimmen. Wenn man auf diese Weise nacheinander drei durch denselben Punkt gelegte mit den Coordinatenebenen parallele Ebenen behandelt, so erhält man neun Componenten, unter denen jedoch dreimal je zwei gleiche vorkommen, so dafs sie sich alle durch sechs Buchstaben in folgender Weise bezeichnen lassen:

für die Ebene yz — A, F, E
„ „ „ zx — F, B, D
„ „ „ xy — E, D, C.

Diese sechs Gröfsen bilden die Grundlage für alle weiteren Entwickelungen, so dafs wir uns auf ihre Betrachtung beschränken können. Unter der Voraussetzung, welche wir im Folgenden immer machen wollen, dafs *der Körper homogen sey, und in seinem ursprünglichen Zustande keinen Unterschied in Bezug auf die verschiedenen Richtungen darbiete, also unter andern nach allen Richtungen dieselbe Elasticität habe*, finden sich in dem ersten der beiden zuletzt erwähnten Memoire für diese Gröfsen nachstehende Ausdrücke:

$A =$

$$(1)\quad \begin{cases} A = \left[(3R+G)\frac{d\xi}{dx} + (R-G)\left(\frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz}\right)\right] \varDelta \\ B = \left[(3R+G)\frac{d\eta}{dy} + (R-G)\left(\frac{d\zeta}{dz} + \frac{d\xi}{dx}\right)\right] \varDelta \\ C = \left[(3R+G)\frac{d\zeta}{dz} + (R-G)\left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy}\right)\right] \varDelta \\ D = (R+G)\left(\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\right) \varDelta \\ E = (R+G)\left(\frac{d\zeta}{dx} + \frac{d\xi}{dz}\right) \varDelta \\ F = (R+G)\left(\frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}\right) \varDelta \end{cases}$$

worin R und G Constante sind, und $\varDelta$ die Dichtigkeit des Körpers bedeutet. Indem Hr. Wertheim diese Formeln anwendet, sucht er sie so zu gestalten, dafs sie seinem Beobachtungsresultate genügen, was dadurch geschieht, dafs er

$$G = -\tfrac{1}{3} R$$

setzt. Das ist aber unzulässig. Diese Formeln sind nämlich gar nicht als die wahren Werthe der Spannungen zu betrachten. Sie sind für die Gleichgewichts- und Bewegungsgleichungen aufgestellt, in denen nur ihre Differentialcoëfficienten vorkommen, und Cauchy sagt daher ausdrücklich, dafs sie diesem Zwecke ebenso gut genügen, wenn man zu jeder noch eine willkührliche Constante hinzufügt. Erst im zweiten Memoire beschäftigt er sich mit der eigentlichen Bestimmung der Spannungen, und findet für dieselben in der That folgende etwas veränderte Ausdrücke:

$$(2)\quad \begin{cases} A = \left[(3R+G)\frac{d\xi}{dx} + (R-G)\left(\frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz}\right) + G\right] \varDelta \\ B = \left[(3R+G)\frac{d\eta}{dy} + (R-G)\left(\frac{d\zeta}{dz} + \frac{d\xi}{dx}\right) + G\right] \varDelta \\ C = \left[(3R+G)\frac{d\zeta}{dz} + (R-G)\left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy}\right) + G\right] \varDelta \\ D,\ E \text{ und } F \text{ wie vorher.} \end{cases}$$

Hieraus läfst sich die Bedeutung der Constanten G erkennen. Setzt man nämlich in diesen Formeln alle Diffe-

rentialcoëfficienten $\frac{d\xi}{dx}, \frac{d\xi}{dy}$ etc. gleich Null, so erhält man die Spannungen, welche in dem Körper schon während seines ursprünglichen Zustandes stattfanden, und zwar:

$$(3)\quad A = G\Delta;\ B = G\Delta;\ C = G\Delta;\ D = E = F = 0.$$

Nimmt man nun an, dafs der ursprüngliche Zustand ein Zustand des Gleichgewichtes war, und dafs im Innern des Körpers keine fremden Kräfte wirken, sondern nur diejenigen, mit welchen die Moleküle selbst einander anziehen oder abstofsen, so können jene Spannungen nur von äufseren Kräften herrühren; und wenn man darnach die vorigen Gleichungen betrachtet, so kann man leicht schliefsen, dafs als äufsere Kraft in den Formeln (2) nur eine gleichmäfsig über die ganze Oberfläche verbreitete, überall normal gegen dieselbe wirkende Zug- oder Druckkraft vorkommt, deren Stärke $= G\Delta$ ist. Somit ist die Gröfse $G\Delta$ von der innern Natur des Körpers ganz unabhängig, und kann für jeden besondern Fall als im Voraus bekannt angenommen werden. In den gewöhnlichsten Fällen bedeutet sie den atmosphärischen Luftdruck, und wenn sich der Körper in einem luftleeren Raume befindet, so ist sie gleich Null. — Die Gröfse $R\Delta$ dagegen hängt von dem Elasticitätscoëfficienten des Körpers ab, und man sieht daraus, dafs man über das Verhältnifs zwischen R und G nicht willkührlich verfügen, und also nicht $G = -\frac{1}{3}R$ setzen darf, welche Gleichung noch ins Besondere dadurch unmöglich ist, dafs $G\Delta$ in den Versuchen des Hrn. Wertheim, wo es den gewöhnlichen Luftdruck darstellt, jedenfalls gegen $R\Delta$ sehr klein seyn mufs [1]).

Da dem Vorigen nach der gemachte Versuch, Cauchy's Formeln mit der neuen Beobachtung in Einklang zu bringen, verworfen werden mufs, so sind wir wieder zu dem

1) Die weiteren hierauf beruhenden Rechnungen des Hrn. Wertheim können dessenungeachtet als gültig betrachtet werden, sofern man nur annimmt, dafs ihnen nicht die Formeln (1), sondern die früher erwähnten Formeln von Cauchy, welche sich auf continuirliche Körper beziehen, zu Grunde liegen.

oben ausgesprochenen Factum zurückgeführt, dafs alle bisher *aus den Molekularwirkungen* abgeleiteten Ausdrücke der Art, so gut sie auch unter einander übereinstimmen, doch der Wirklichkeit nicht entsprechen, und es fragt sich nun, wodurch diese Abweichung veranlafst seyn kann. Wir müssen dazu die Entwickelung derselben etwas näher betrachten, und unsere Aufmerksamkeit besonders darauf richten, ob die Annahmen, von welchen sie ausgehen, wirklich durch die Natur der Körper bedingt sind.

Zunächst wird angenommen, dafs die Kraft mit der ein Molekül auf die umgebenden wirkt, nach allen Richtungen gleich sey. Daraus folgt, dafs die Anziehung oder Abstofsung zwischen irgend zwei Molekülen, unabhängig von ihrer sonstigen Lage nur eine Function ihres gegenseitigen Abstandes (r) ist, und wenn man aufserdem vorläufig noch voraussetzt, dafs alle Moleküle des Körpers untereinander gleich seyen, so mufs diese Function für jede zwei Moleküle dieselbe seyn, und kann also für den ganzen Körper mit $f(r)$ bezeichnet werden [1]).

1) Poisson ist in dem Memoire, in welchem er zuerst seine bekannten Formeln entwickelt und angewandt hat (*Mem. de l'Acad. T. VIII*) ebenfalls von der Annahme ausgegangen, dafs die Moleküle nach allen Richtungen mit gleicher Kraft wirken. In einer spätern Arbeit dagegen (*Journ. de l'école polyt. C. XX.*) läfst er diese Annahme fallen, und unterscheidet vielmehr das Wesen der festen Körper von dem der flüssigen dadurch, „dafs in den letzteren die Theilchen im Verhältnisse zu ihren Dimensionen soweit von einander entfernt sind, dafs man in Bezug auf die Wirkung, die sie auf einander äufsern, ihre ganzen Massen, so wie die dazu gehörigen Quantitäten Wärmestoffs, als von ihren Schwerpunkten aus wirkend ansehen kann, und die Gestaltung der Theilchen dabei ohne Einflufs ist; dagegen in festen Körpern die Theilchen einander hinreichend genähert sind, dafs die Wirkung ihrer einzelnen Punkte auf einander in Betracht gezogen werden mufs, dafs mithin ihre Wirkung auf einander verschieden wird, je nachdem sie sich diesen oder jenen Flächen zukehren, auch wenn der Abstand der Schwerpunkte dabei ungeändert bleibt". Er zeigt aber, dafs bei unkrystallinischen festen Körpern, in welchen, wie man annehmen müsse, die Moleküle nicht alle die entsprechenden Flächen nach derselben Seite kehren, sondern in dieser Beziehung ganz unregelmäfsig liegen, jene Unterschiede sich so ausgleichen müssen, dafs man nur eine mittlere vom Schwerpunkte ausge-

Bestimmt man nun mit Hülfe dieser Function die oben betrachteten Spannungen, so erhält man (nach Cauchy's Entwickelung) Ausdrücke, in denen viele Summen von folgenden Formen vorkommen:

$$(4) \quad \Sigma\, r f(r) \cos^2\alpha;\ \ \Sigma\, r f(r) \cos\alpha \,.\, \cos\beta;\ \text{etc.}$$

$$(5) \quad \Sigma\, r f_1(r) \cos^4\alpha;\ \ \Sigma\, r f_1(r) \cos^3\alpha \cos\beta;$$
$$\Sigma\, r f_1(r) \cos^2\alpha \cos^2\beta;\ \ \Sigma\, r f_1(r) \cos^2\alpha \cos\beta \cos\gamma;\ \text{etc.}$$

wo sich jedes Summenzeichen auf alle in der Wirkungssphäre eines zur Betrachtung ausgewählten Moleküles gelegenen anderen Moleküle bezieht. Dabei bedeutet r den Abstand eines solchen vom mittleren, und α, β, γ die Winkel, welche die zwischen ihnen gezogene Verbindungslinie mit den Coordinatenaxen bildet, und $f_1(r)$ ist ein abgekürztes Zeichen für $r \frac{df(r)}{dr} - f(r)$.

Die Aufgabe besteht nun darin, diese Summen auf so wenig unbekannte Gröfsen, wie möglich zurückzuführen.

Cauchy richtet seyn Augenmerk dazu auf die Lage der einzelnen Moleküle und zeigt zunächst, dafs alle Summen bis auf neun gleich Null werden, wenn man annimmt: *dafs die Moleküle in Bezug auf drei durch den betrachteten Punkt xyz gelegte mit den Coordinatenebenen parallele Ebenen symmetrisch geordnet seyen, so dafs ein einzelnes Molekül durch jede der drei Ebenen von einem anderen getrennt werde, welches ihm in gleicher Entfernung senkrecht gegenüberliege.* Jene neun Summen lassen sich dann weiter auf zwei verschiedene Gröfsen, die Constanten R und G der obigen Formeln (2) reduciren, wenn man zu dieser Symmetrie, welche noch eine ungleiche Elasticität nach den drei Coordinatenrichtungen zulassen würde, als neue Bedingung hinzugefügt, *dafs sich die Werthe der Summen nicht ändern, wenn man die drei Richtungen beliebig vertauscht, oder auch das ganze Coordinatensystem dreht.*

Eine so vollkommen regelmäfsige Anordnung der Moleküle können wir aber selbst bei den Körpern, die wir

hende Kraft zu betrachten brauche, und dadurch wieder auf die obige Function $f(r)$ geführt werde.

homogen und nach allen Richtungen gleich elastisch nennen, nicht voraussetzen. Es ist z. B. eine schon mehrfach ausgesprochene Ansicht, dafs solche Körper, obgleich im Ganzen unkrystallinisch, doch aus einzelnen krystallinisch geordneten Molekülgruppen bestehen, die aber so unregelmäfsig zusammengefügt seyen, dafs die Axen nach allen möglichen Richtungen liegen, und sich daher für den ganzen Körper keine Richtung besonders auszeichne. In diesem Falle würde also jene vollständige Symmetrie nicht stattfinden.

Poisson behandelt die Summen anders. Er sucht die Summation wenigstens in Bezug auf die Winkel in eine Integration zu verwandeln. Denkt man sich nämlich um das betrachtete Molekül zwei Kugelflächen mit den sehr wenig von einander verschiedenen Radien r und $r+\delta r$ beschrieben, so kommt es darauf an, die Gesammtwirkung aller in der dünnen Schicht zwischen den beiden Flächen enthaltenen Moleküle auf das mittlere zu bestimmen. Ist nun der Radius r zwar an sich klein, aber doch gegen den Abstand zweier benachbarter Moleküle, welchen wir kurz *Molekularabstand* nennen wollen, sehr grofs, so haben zwei in der Schicht neben einander gelegene Moleküle gegen das mittlere eine so wenig verschiedene Lage, dafs man ihre Wirkungen auf dasselbe als gleich ansehen darf. Man kann also, anstatt jedes Molekül der Schicht einzeln in Rechnung zu ziehen, die in sehr kleinen Räumen derselben zusammen gelegenen Moleküle, deren Anzahlen wegen der Homogenität des Körpers den Räumen selbst nahe proportional sind, gemeinschaftlich betrachten, wodurch die Summation in eine Integration in Bezug auf den Rauminhalt der Schicht übergeht. Diese Gründe hören aber auf, sobald r nicht mehr sehr grofs gegen den Molekularabstand ist. Eine nahe um den Mittelpunkt beschriebene Schicht enthält nämlich ihrer Kleinheit wegen überhaupt nur wenig Moleküle, und zwei derselben, welche sich zunächst liegen, werden vom Mittelmolekül aus in so verschiedenen Richtungen gesehen, dafs man ihre Wirkungen auf dieses

nicht als gleich betrachten darf, und somit die Integration bei einer solchen Schicht ein bedeutend anderes Resultat geben könnte als die Summation. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, nimmt Poisson an, die Funktion $f(r)$ sey von der Art, dafs man die Wirkung der wenigen in den nächsten Schichten befindlichen Moleküle gegen die der entfernteren vernachlässigen könne. Alsdann braucht man natürlich jene Unregelmäfsigkeiten nicht zu beachten, sondern kann die Integration auf die ganze Wirkungssphäre des Mittelmoleküls ausdehnen.

Es liegt nun aber in unseren bisherigen Kenntnissen über die Natur der festen Körper nichts, was uns zu jener Annahme in Bezug auf die Function $f(r)$ berechtigte. Vielmehr könnte man mit wenigstens eben so viel Wahrscheinlichkeit vermuthen, dafs die Kraft, welche zwei Moleküle auf einander ausüben, bei ihrer Annäherung in einem so starken Verhältnisse wachse, dafs Ein nahe befindliches Molekül kräftiger wirke, als sehr viele entferntere zusammen. Dazu kommt noch ein besonderer Umstand, welcher gegen jene Annahme spricht. Nachdem man nämlich die Integrationen in Bezug auf die Winkel d. h. für eine einzelne Kugelschicht mit dem Radius r ausgeführt hat, bleiben noch zwei verschiedene Integrale in Bezug auf r, nämlich:

$$(6) \quad \int_0^\infty r^3 f(r)\, dr \text{ und } \int_0^\infty r^3 f_1(r)\, dr,$$

welche mit noch einigen konstanten Factoren verbunden die Gröfsen G und R geben. Wenn man hier für $f_1(r)$ den gleichbedeutenden Ausdruck $r\frac{df(r)}{dr} - f(r)$ einsetzt, so kann man durch theilweise Integration, unter Berücksichtigung der über $f(r)$ gemachten Annahme, folgende Gleichung erhalten

$$(7) \quad \int_0^\infty r^3 f_1(r)\, dr = -5\int_0^\infty r^3 f(r)\, dr.$$

Dadurch wäre ein ganz bestimmtes Verhältnifs zwischen den Constanten R und G gegeben, welches dem Früheren nach nicht bestehen kann. Diesen Widerspruch sucht Poisson dadurch zu vermeiden, dafs er sagt, man dürfe in Bezug auf r die Summation nicht in eine Integration verwandeln, und daher auch statt der Integrale (6) Summen behält, in denen r nach ganzen Vielfachen des Molekularabstandes fortschreitet. Es liegt aber viel näher, den Grund des Widerspruches in der über $f(r)$ gemachten Annahme zu suchen, so dafs diese sich dadurch für feste Körper als unstatthaft erwiese.

In seiner spätern Arbeit [1]) giebt Poisson diese Annahme über $f(r)$ auf, und ändert seine Betrachtungsweise dahin, dafs er, anstatt zuerst in Bezug auf die Winkel zu integriren, die ganzen Summen in ähnlicher Weise wie Cauchy unter einander vergleicht. Dabei macht er aber Schlüsse, denen doch wieder die frühere Annahme zu Grunde liegt. Während nämlich Cauchy, um die nöthige Regelmäfsigkeit der Wirkungen zu erhalten, eine bestimmte Anordnung der Moleküle fordert, betrachtet Poisson diese als ganz willkührlich gelagert, und setzt nur voraus, dafs die Wirkungssphäre eines jeden, obgleich an sich sehr unbedeutend, doch eine sehr grofse (*comme infini*) Anzahl anderer Moleküle enthalte, und meint dann, dafs bei dieser grofsen Menge sich die im Einzelnen stattfindenden Unregelmäfsigkeiten ausgleichen müfsten. Nun kann man aber sehr wohl für die ganze Wirkungssphäre eine bedeutende Anzahl von Molekülen zugeben, und dabei doch annehmen, dafs die wenigen, welche dem mittleren zunächst liegen, mit so überwiegender Kraft auf dasselbe wirken, dafs die Unregelmäfsigkeiten, welche bei ihnen wegen ihrer geringen Anzahl noch stattfinden, durch die entfernteren nicht ausgeglichen werden können. Aufserdem könnte auch, wenn man sich den Körper als aus krystallinischen Molekülgruppen bestehend denkt, die Wirkungssphäre ganz oder doch zum grofsen Theile von einer solchen Gruppe eingenommen

1) *Journ. de l'école polyt. C. XX.*

werden, wodurch die Gleichmäfsigkeit in ihr vollständig gestört seyn würde.

Es sind also, wie gezeigt ist, für die Gültigkeit der Formeln (2) sowohl von Cauchy als auch von Poisson Bedingungen gestellt, deren Erfüllung in der Natur wenigstens sehr zweifelhaft ist, und auf ähnlichen Voraussetzungen beruht auch die Entwickelung von Lamé und Clapeyron, obwohl sie von diesen nicht so bestimmt ausgesprochen sind. Demnach könnte man meinen, hierin den gesuchten Grund, weshalb die Formeln nicht mit der Beobachtung übereinstimmen, gefunden zu haben. Dieser Schlufs würde aber voreilig seyn, denn es mufs vorher noch untersucht werden, ob die Annahmen, von denen man bei der Bildung der Formeln allerdings ausgegangen ist, auch für dieselben nothwendig sind. Und das, glaube ich, ist in der That nicht der Fall.

Wenn wir den Zustand eines Körpers beobachten, so gelangen wir dabei nie bis zur Anschauung der einzelnen Moleküle, sondern müssen uns begnügen, immer sehr grofse Mengen derselben zusammen zu betrachten. Um z. B. zu prüfen, ob ein Körper nach allen Richtungen gleich elastisch sey, untersuchen wir, ob der Widerstand, den er einer Dehnung oder Zusammendrückung nach verschiedenen Richtungen entgegensetzt, den entsprechenden Querschnittsflächen proportional sey. Diese Flächen aber, so klein wir sie auch nehmen mögen, werden doch immer noch eine unzählige Menge von Molekülen in sich fassen, von denen wir nur die Gesammtwirkung erhalten. Es können daher recht gut die einzelnen Moleküle nach verschiedenen Richtungen mit ungleicher Kraft wirken, ohne dafs wir davon etwas merken, wenn nur diese Richtungen nicht bei allen dieselben sind, sondern willkührlich durch einander gehen. Ebenso können die Moleküle auch in krystallinische Gruppen geordnet seyn; nur müssen die Gruppen selbst unregelmäfsig aneinander gefügt, und aufserdem klein genug seyn, dafs in den kleinsten Flächen, welche wir noch untersuchen können, doch schon so viele derselben enthalten

sind, dafs sich von ihren Wirkungen der Mittelwerth herausstellt, der natürlich nach allen Richtungen derselbe ist. Diesen allein beobachten wir dann, und von ihm kann auch nur die Rede seyn, wenn wir den Körper als nach allen Richtungen gleich elastisch erklären. — Mit ähnlichen Mittelwerthen müssen wir uns auch bei der Untersuchung der Homogenität und anderer Eigenschaften des Körpers begnügen.

Solche Mittelwerthe sind es nun aber auch nur, um die es sich bei der Angabe der Spannungen handelt, wodurch die Bildung der obigen Formeln bedeutend erleichtert wird. Schon Poisson hat diesen Umstand benutzt, um zu zeigen, dafs man bei den Molekülen nicht nach allen Richtungen dieselbe Kraft anzunehmen brauche [1]), man kann jedoch von demselben noch viel allgemeinere Anwendung machen. Um nämlich die Summen (4) und (5), die sich auf die Wirkungen beziehen, welche ein Molekül von seinen Umgebungen erleidet, zu bestimmen, mufs man sein Augenmerk nicht auf Ein Molekül mit seiner Wirkungssphäre beschränken, sondern unzählig viele solche Systeme gleichzeitig betrachten, und für jede Summe den Mittelwerth aus allen den Werthen, die sie bei den einzelnen Systemen annimmt, zu erhalten suchen.

Man denke sich dazu ein Normalsystem gebildet, welches den mittleren Zustand aller einzelnen Systeme darstellt, und an dem sich dann die weiteren Bestimmungen ausführen lassen. Zunächst ist klar, dafs, wenn die wirklichen Moleküle des Körpers nach verschiedenen Richtungen ungleiche Kraft äufsern, man dafür im Normalsysteme Moleküle mit der mittleren Kraft $f(r)$ substituiren mufs. Was ferner die Anordnung derselben um das Mittelmolekül betrifft, so denke man sich die Wirkungssphären aller Systeme auf gleiche Weise in sehr viele kleine Räume getheilt, und nehme an, dafs die Anzahl der Moleküle, welche sich in jedem solchen Raume des Normalsystemes befinden, der Mittelwerth aus den Anzahlen für die ent-

1) Siehe Anmerk. zu S. 51.

sprechenden Räume der einzelnen Systeme sey, wobei es gar nicht darauf ankommt, ob dieser Werth eine ganze oder gebrochene Zahl ist.

Mit diesem Normalsystem kann man nun viel freier verfahren, als es Poisson mit einem einzelnen konnte. Beschreibt man in demselben eine dünne Kugelschicht mit den Radien r und $r + \delta r$, so leuchtet ein, dafs wenn auch in den entsprechenden Schichten der einzelnen Systeme die Moleküle nicht hinlänglich regelmäfsig vertheilt sind, man doch im Normalsysteme eine solche Regelmäfsigkeit annehmen mufs, ja man kann von den einzelnen Molekülen, welche mit einer gewissen Kraft auf das Mittelmolekül wirken, ganz absehen, und statt dessen eine gleichmäfsig über die Schicht verbreitete Kraft annehmen. Dasselbe gilt auch von den nächsten Schichten um den Mittelpunkt, denn obwohl eine solche in jedem einzelnen Systeme so wenig Moleküle enthält, dafs von einer gleichmäfsigen Vertheilung über den ganzen Umfang der Schicht gar nicht die Rede seyn kann, so wird doch durch den Umstand, dafs dieselben in den verschiedenen Systemen an verschiedenen Punkten liegen, bewirkt, dafs man in dem Normalsystem für jeden kleinen Raum der Schicht als Mittelwerth einen gleichen Bruchtheil eines Moleküls erhält, wodurch wieder eine gleichmäfsig über die Schicht verbreitete Kraft entsteht. Hieraus folgt, dafs man die Integration, welche man bei der früheren Betrachtung eines einzelnen Systemes nur in den entfernteren Schichten, statt der Summation anwenden durfte, hier auf den ganzen Raum der Wirkungssphäre ausdehnen kann. Man bedarf also gar keiner beschränkenden Annahme in Bezug auf die Function $f(r)$, um doch wieder zu den Formeln (2) zu gelangen.

Was dabei die Integrale (6) betrifft, so darf man jetzt in denselben nicht ohne Weiteres als untere Grenze $r = 0$ setzen, weil für diesen Werth die Differentialausdrücke unendlich werden können; übrigens aber ist ihre weitere Betrachtung eigentlich ganz unnöthig, da in ihnen die beiden unbekannten Functionen $f(r)$ und $f_1(r)$ vorkommen,

und man sie daher doch nicht vollständig bestimmen kann, sondern statt ihrer zwei unbekannte Constante setzen mufs. Nur soviel soll hier erwähnt werden, dafs der von Poisson gefundene Widerspruch, welcher ihn veranlafste, statt der Integrale Summen zu behalten, jetzt nicht stattfindet, da er nur auf der von ihm gemachten Annahme über $f(r)$ beruhte.

Man kann ohne das gefundene Resultat zu ändern in der vorstehenden Entwickelung noch eine Verallgemeinerung eintreten lassen. Es wurde nämlich der leichtern Darstellung wegen vorläufig angenommen, dafs alle Moleküle des Körpers unter einander gleich seyen. Sollte dieses nicht stattfinden, so mufs man nur bei der Bildung der Mittelwerthe anstatt der blofsen Anzahl der Moleküle auch deren Gröfse und Wirkungskraft berücksichtigen.

Es hat sich also ergeben, dafs die Gültigkeit der gewöhnlichen Formeln für die Spannungen keiner anderen Bedingung bedarf, als dafs der Körper in dem von uns festgestellten Sinne homogen und nach allen Richtungen gleich elastisch sey. Diese Bedingungen müssen wir nun aber bei den von H. Wertheim angewandten Körpern in ihrem ursprünglichen Zustande, wenigstens als sehr nahe erfüllt ansehen; und doch widerspricht seine Beobachtung den Formeln. Demnach scheint nichts weiter übrig zu bleiben, als anzunehmen, *dafs die Körper unter der Einwirkung fremder Kräfte eine innere Veränderung erleiden, welche in etwas Anderem besteht, als einer blofsen Verschiebung der Moleküle, da diese in den Formeln schon berücksichtigt ist, und dafs dadurch die Körper für die Dauer der Einwirkung jene als Bedingung gestellten Eigenschaften theilweise verlieren können.*

Diese Annahme, auf deren Möglichkeit ich weiter unten noch zurückkommen werde, indem ich die Art der wahrscheinlichen Veränderung näher charakterisire, wird aufserdem, dafs sie den Wertheim'schen Versuch genügend erklärt, noch directer durch andere schon früher bekannte Erscheinungen bestätigt.

Schon i. J. 1835 hat Hr. W. Weber [1]) bei Versuchen über die Elasticität von Seidenfäden folgende merkwürdige Thatsache festgestellt. Wenn die Spannung des Fadens durch ein Gewicht vermehrt wird, so dehnt er sich sogleich um eine gewisse Strecke aus, bleibt aber bei diesem Punkte nicht stehen, sondern erleidet unter fortgesetzter Einwirkung des Gewichtes noch allmählig eine weitere Ausdehnung, welche mit der Zeit immer langsamer und unmerklicher wird, aber doch bis gegen 24 Stunden verfolgt werden kann, wo dann endlich der Zustand des Gleichgewichtes eingetreten ist. Diese nachträgliche Dehnung, welche Hr. Weber mit dem Namen: *elastische Nachwirkung* bezeichnet hat, beträgt etwa $\frac{1}{3}$ der unmittelbar erfolgten. Sie darf nicht mit der sogenannten bleibenden Verlängerung, welche auf einem Mangel an Elasticität beruht, verwechselt werden, denn abgesehen davon, dafs Hr. Weber durch die Art seiner Versuche die bleibende Verlängerung schon ausgeschlossen hatte, so ist die Verschiedenheit auch dadurch vollständig bewiesen, dafs dasselbe Verhalten eintritt, wenn man das hinzugefügte Gewicht wieder fortnimmt. Der Faden zieht sich dann zunächst um eine bestimmte Gröfse zusammen, welche geringer ist, als die ganze erlittene Ausdehnung, aber im Verlaufe von etwa 24 Stunden kehrt er durch allmählig fortgesetzte Zusammenziehung genau zu seiner früheren Länge zurück.

Ein solches Verhalten ist mit den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen im Widerspruche, nach denen bei einer plötzlichen Vermehrung der Kraft wohl eine kurze Oscillation stattfinden kann, aber nicht eine so lange andauernde Wirkung. Diese letztere weist vielmehr deutlich auf eine allmählig im Körper vorgehende Veränderung hin, welche nach dem Aufhören der Kraft eben so allmählig wieder rückgängig wird.

Eine ähnliche Erscheinung hat H. Weber schon früher [2])

1) Göttinger gelehrte Anzeigen 1835, St. 8 und im Auszuge diese Ann. Bd. 34.

2) Diese Ann. Bd. 20.

an Metallen bemerkt. Es wurde nämlich ein Draht einer plötzlich vermehrten Spannung unterworfen, und nachdem diese etwa $\frac{1}{4}$ Secunde gewirkt hatte, so dafs man die entstandenen Schwingungen als beendet ansehen konnte, in seiner angenommenen Länge fixirt. In diesem Zustande wurde er genau geprüft, dann abermals auf längere Zeit derselben Spannung ausgesetzt, und darauf wieder geprüft. Da zeigte sich, dafs durch das längere Andauern der Spannung noch eine neue, zwar geringe aber doch merkbare Wirkung hervorgebracht war. Hr. Weber erklärte dieses damals aus der Erkaltung, welche der Draht im ersten Momente seiner Ausdehnung erleide, und durch welche seyn Elasticitätscoëfficient vergröfsert, und daher seine erste Ausdehnung verringert werde. Es hat indessen schon Hr. Seebeck[1]) darauf hingedeutet, dafs, nachdem derselbe Beobachter die elastische Nachwirkung entdeckt habe, man diese jedenfalls wenigstens neben der Wärme zur Erklärung jener früheren Erscheinungen, welche ganz mit ihr übereinstimmen, zulassen müsse. — Dafs der Unterschied bei den Drähten lange nicht so grofs war, wie bei der Seide, kann entweder darin liegen, dafs die elastische Nachwirkung bei Metallen in der That geringer ist, oder auch darin, dafs sie bei ihnen viel schneller vor sich geht, als in organischen Substanzen, so dafs sie während der ersten Viertelsecunde, nach welcher die Länge fixirt wurde, schon gröfstentheils geschehen war. Das letztere mufs man als wahrscheinlicher betrachten, sofern man die bedeutendere Abweichung der Wertheim'schen Beobachtung von den Formeln aus derselben Wirkung erklären will.

Noch ein Umstand, welcher ebenfalls unsere Annahme und zugleich den letzten Schlufs bestätigt, ist folgender. Wenn man den Elasticitätscoëfficienten eines Stabes einerserseits aus der durch ein Gewicht hervorgebrachten Dehnung bestimmt, andererseits aus dem beobachteten Longitudinal- und Transversalton nach den bekannten For-

1) Programm zur öffentlichen Prüfung der technischen Bildungsanstalt und der Baugewerken-Schule zu Dresden 1846, S. 35.

meln berechnet, so findet man für die beiden letzteren Fälle ziemlich übereinstimmende Werthe, die aber fast immer beträchtlich gröfser sind als der im ersten Falle erhaltene. So hat z. B. Hr. Wertheim für fünf bei seinem Versuche angewandte Glascylinder folgende Zahlen gefunden [1]).

Elasticitätscoëff. nach der Dehnung.

3852,5; 4302,6; 3481,1; 4429,0; 3479,1.

Elasticitätscoëff. nach den Longitudinal-Schwingungen.

5354,0; 5629,7; 5476,7; 5597,3; 5489,8.

In einem früheren Memoire über die Elasticität [2]), wo er besonders auf diesen Unterschied zwischen den beiden Methoden aufmerksam macht, führt er zur Vergleichung folgende Werthe an:

	Elasticitätscoëfficienten		
	nach den Long.-Schwing.	nach den Transv.-Schwing.	nach der Dehnung.
Gufsstahl	20421	20698	19881.
Messing	10464	10348	9395,

und ähnliche Verschiedenheiten zeigen sich auch bei der grofsen Reihe von weiteren Versuchen, welche in diesem Memoire enthalten sind.

Hr. Wertheim erklärt diese Erscheinung, wie Hr. Weber die seinige, aus der Wärme, indem er annimmt, dafs ähnlich, wie es in der Luft geschieht, auch in festen Körpern, die bei der Wellenbewegung abwechselnd frei und gebunden werdende Wärme die Fortpflanzung des Schalles beschleunige. Demgemäfs benutzt er auch, wie man es bei der Luft gethan hat, den Unterschied zwischen der beobachteten Schallgeschwindigkeit (nach dem Longitudinalton), und derjenigen, welche man aus dem durch Dehnung gefundenen Elasticitätscoëfficienten berechnen kann, um das Verhältnifs der specifischen Wärme bei constantem

1) *Ann. de chim. et de phys. IIIe Serie T. XXIII. p.* 71.
2) *Ann. de chim. et de phys. IIIe Serie T. XII. p.* 405.

Drucke zu der bei constantem Volumen für eine bedeutende Reihe von Metallen zu bestimmen [1]). Dabei ist er aber in einem Irrthum verfallen. Er wendet folgende von Duhamel gegebene Gleichung an:

$$(8) \qquad k = 1{,}8\,\frac{v'^2}{v^2} - 0{,}8,$$

wo k das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen, v die berechnete und v' die beobachtete Schallgeschwindigkeit bedeutet. Diese Gleichung pafst aber gar nicht für den vorliegenden Fall. Sie bezieht sich auf die *kugelförmige* Ausbreitung der Schwingungen im Innern eines festen Körpers, während es sich hier um die *lineare* Fortpflanzung längs eines verhältnifsmäfsig dünnen Stabes handelt. Für diesen letzteren Fall ist die entsprechende Gleichung

$$(9) \qquad k = \frac{1}{6\,\frac{v^2}{v'^2} - 5}$$

und bei ihrer Anwendung überzeugt man sich bald, dafs die gewählte Erklärungsart nicht ausreicht. Es ist nämlich bisjetzt bei festen und tropfbar flüssigen Körpern eine durch Zusammendrückung oder Ausdehnung entstehende Erwärmung oder Erkältung direct noch nie nachgewiesen. Vielmehr hat noch neuerlich Hr. Regnault [2]) beobachtet, dafs Wasser bei einer plötzlichen Zusammendrückung mit einer Kraft von 10 Atmosphären sich nicht um $\frac{1}{50}$ Grad C. erwärmt. Wenn es also auch theoretisch wahrscheinlich ist, dafs bei jedem Drucke auf einen Körper Wärme frei wird, so ist diese doch bei festen und tropfbar flüssigen Körpern jedenfalls so unbedeutend, dafs man für das Verhältnifs der specifischen Wärmen viel geringere Werthe als bei der Luft erwarten mufs, welcher letztere nach Dulong 1,421 ist. Statt dessen giebt die Gleichnng (9) mittelst der von Hrn. Wertheim für v und v' bestimmten Gröfsen, folgende Zahlen:

1) A. a. O. S. 444.
2) *Mém. de l'Acad. T. XXI. p.* 463.

	Gufs-stahl.	Mes-sing.	Silber		Gold		Kupfer	
			gezo-gen.	ange-lassen.	gezo-gen.	ange-lassen.	gezo-gen.	ange-lassen.
k	1,150	2,588	1,209	1,092	1,484	3,875	1,044	1,955

von welchen offenbar mehrere sogleich als unzulässig verworfen werden müssen, und bei Glas und Blei würden die stattfindenden Unterschiede der Schallgeschwindigkeiten nicht einmal *möglich* seyn, selbst wenn man $k = \infty$ setzen wollte, sondern nach der Gleichung (9) müfste k negativ werden.

Es kann also wenigstens aus der freiwerdenden Wärme allein die in Rede stehende Erscheinung nicht erklärt werden, so dafs wir noch einen anderen Grund suchen müssen, und als solchen bietet sich wiederum die elastische Nachwirkung dar. Diese kann nämlich, wie auch Hr. Seebeck [1]) bemerkt hat, während der kurzen Dauer einer Schwingung nur wenig in Wirksamkeit treten, wogegen bei den Dehnungsversuchen dazu hinlänglich Zeit ist, so dafs diese letzteren eine verhältnifsmäfsig zu grofse Verlängerung, und daher einen zu kleinen Elasticitätscoëfficienten geben müssen.

Nach diesen Thatsachen dürfen wir wohl die Annahme einer, während der Wirkung der Kraft im Innern des Körpers vorgehenden, Veränderung als gerechtfertigt betrachten.

Was nun die mathematische Behandlung der Elasticität unter dieser neuen Annahme betrifft, so mufs man dabei den Zustand des Gleichgewichtes von dem der Bewegung unterscheiden. Im ersteren Falle, wenn zugleich vorausgesetzt wird, dafs die Kräfte lange genug gedauert haben, um die vollständige Nachwirkung hervorzubringen, kann man die von Hrn. Wertheim anfangs citirten Cauchy'schen Formeln anwenden, welche für continuirliche Körper entwickelt sind, und abgesehen vom äufseren Drucke noch zwei unbestimmte Constante enthalten. Das Verhältnifs dieser letzteren mufs dann aber für jeden Körper besonders er-

1) A. a. O. S. 34.

ermittelt werden, da es zweifelhaft ist, ob dasjenige, welches Hr. Wertheim bei Glas und Messing nahe übereinstimmend gefunden hat, bei allen Körpern gilt. — Für den Zustand der Bewegung dagegen könnte man, sofern man voraussetzte, daſs die Schwingungen zu schnell geschähen, als daſs während der Zeit eine erhebliche Nachwirkung möglich wäre, die bisher gebräuchlichen Formeln beibehalten. Will man aber die elastische Nachwirkung auch hier in Betracht ziehen, so muſs man die Entwickelungen dahin ändern, daſs man bei der Bestimmung der Spannungen nicht bloſs den augenblicklich stattfindenden, sondern auch den voraufgegangenen Zustand des Körpers berücksichtigt, wodurch freilich die Behandlung bedeutend weitläufiger werden würde. Die so entstandenen Formeln würden dann auſser den gewöhnlichen Gesetzen über die Dauer, Fortpflanzungsart u. s. w. der Schwingungen, noch manche Eigenthümlichkeiten derselben darstellen, die in den bisherigen Formeln nicht enthalten sind. Nach den letzteren müſsten z. B. die Schwingungen eines Körpers, wenn kein Hinderniſs wie Luftwiderstand, Reibung und dergleichen vorhanden wäre, ewig in unveränderter Stärke fortdauern. Das widerspricht aber der Erfahrung, da verschiedene Körper ungleich lange tönen, selbst unter Umständen, wo dieser Unterschied nicht durch äuſsere Ursachen bewirkt seyn kann. Der Grund muſs also in der Wirkungsart der innern Kräfte selbst liegen, und Hr. Weber hat gezeigt [1]), daſs man ihn in der elastischen Nachwirkung finden könne. Somit müſste die allmälige Abnahme der Schwingungen in den neuen Formeln mit ausgedrückt seyn.

Es bleibt nun noch zu erörtern, wie man sich die innere Veränderung der Körper, welche alle jene Erscheinungen veranlaſst, etwa vorstellen könne. Wenngleich sich gegen die von Poisson ausgesprochene Unterscheidung des festen und flüssigen Aggregatzustandes [2]), welche im Wesentlichen auch mit der Ansicht von Laplace überein-

1) Diese Ann. Bd. 34. S. 254.

2) Siehe Anmerk. zu S. 51.

stimmt, noch manches einwenden läfst, so können wir doch so viel davon als sehr wahrscheinlich beibehalten, dafs die Kraft eines Moleküls nicht gleichmäfsig um seinen Schwerpunkt wirke, sondern je nach den Richtungen verschieden sey. Hat man aber dieses einmal zugegeben, so liegt es nahe, noch weiter anzunehmen, *dafs, wenn ein solcher Körper fremden Kräften unterworfen wird, die von verschiedenen Seiten ungleich auf ihn wirken, er also z. B. nach einer Dimension gedehnt wird, während er nach anderen Dimensionen frei bleibt oder gar zusammengedrückt wird, dann die Moleküle neben ihrer Verschiebung sich auch etwas drehen können, indem sie in Bezug auf ihre Kraftrichtungen den ungleichen Spannungen etwas folgen.* Eine solche Veränderung ist in den bisherigen Formeln nicht vorgesehen, und hebt sogar deren Anwendbarkeit auf; denn indem sie eine theilweise Gleichmäfsigkeit in der Lage der Moleküle hervorbringt, entstehen für den ganzen Körper gewisse Richtungen, in denen die Anziehung stärker oder schwächer ist, als in anderen, wodurch dieser die Bedingungseigenschaft verliert, nach allen Richtungen gleich elastisch zu seyn. Nimmt man dazu noch an, dafs die Drehung der Moleküle und ihre nachherige Rückkehr in die alte Lage nicht, wie die blofsen Verschiebungen, unmittelbar beim Eintreten und Aufhören der Kraft erfolgen, sondern einer gewissen, wenn auch bei vielen Körpern nur geringen, Zeit bedürfen, so ist die elastische Nachwirkung vollständig erklärt.

Jedenfalls sieht man aus den angeführten Thatsachen, dafs die Theorie der Elasticität noch durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, und es wäre zu wünschen, dafs recht viel Physiker sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, um durch vermehrte Beobachtungen die sichere Grundlage zu einer erweiterten Theorie zu schaffen. Dabei würde es von besonderem Interesse seyn, wenn nicht nur über den Gleichgewichtszustand ähnliche Versuche wie der des Hrn. Wertheim unter möglichst veränderten Umständen angestellt, sondern auch die Schwingungsgesetze entscheidenden Prüfungen unterworfen würden, indem es

dem Obigen nach nicht ohne Weiteres angenommen werden darf, daſs diese ebenso von den bisherigen Formeln abweichen, wie die Gleichgewichtsgesetze.

IV. *Ueber die Ursache der täglichen regelmäſsigen Variationen des Erdmagnetismus; von Dr. Lamont.*

Während des langen Zeitraumes, der verflossen ist, seit Graham zum ersten Male die tägliche Bewegung der magnetischen Declination erkannte, sind viele Versuche gemacht worden, dieses merkwürdige Phänomen zu ergründen; in gleicher Weise haben auch die Aenderungen der horizontalen Intensität und Inclination, seitdem sie von Hansteen und Kupffer durch Beobachtung sind nachgewiesen worden, die Aufmerksamkeit und das Nachdenken der Physiker beschäftiget. Man kann indessen kaum sagen, daſs wir jetzt noch einer annehmbaren Erklärung näher gekommen sind.

Von Denjenigen, welche eine Erklärung aufzustellen sich bemühten, haben die meisten von galvanischen oder thermomagnetischen Strömen gesprochen, die an der Erdoberfläche durch die Sonnenwärme entstehen, und sich daselbst fortpflanzen sollen. Es hat indessen bisher keinen Physiker gegeben, der durch Anwendung von Wärme in gemischten Materialien, wie sie an der Erdoberfläche sich vorfinden, einen galvanischen Strom hervorgebracht hätte. Entständen aber auch wirklich solche Ströme, so wäre doch wohl zu vermuthen, daſs nach der verschiedenartigen Beschaffenheit der Oberfläche ihre Fortpflanzung und mithin auch ihre Wirkung verschieden seyn würde. Die Erfahrung aber lehrt, daſs auf dem Meere, wie auf dem festen

Lande, in der Höhe, wie in der Tiefe überall nahe gleiche Wirkung sich zeigt. Noch ein Punkt verdient hier erwähnt zu werden. Das Innere der Erde besteht aus Stoffen von sehr grofser specifischer Schwere, also höchst wahrscheinlich aus Metallen, die sämmtlich, so weit uns bekannt, bessere Leiter sind als die Stoffe der Erdoberfläche. Ich begreife demnach nicht, warum, wenn auf der einen Erdhälfte die gröfste Wärme, auf der andern die gröfste Kälte ist, und dazwischen eine galvanische Spannung entsteht, der Strom *um* die Erde herumgehe, und nicht lieber *durch die Mitte* dem bessern und kürzern Leiter folge, wobei natürlich gar keine Wirkung auf eine an der Oberfläche befindliche Nadel hervorgebracht würde.

Eine andere Schwierigkeit wäre diese, dafs die galvanische Strömung sehr stark angenommen werden müfste, um die Einwirkung, die wir wahrnehmen, zu erklären, und es nicht wohl begreiflich wäre, dafs ein starker Strom sich nicht auf sonstige leicht wahrnehmbare Weise äufsern sollte. Will man aber, um dieser Schwierigkeit auszuweichen, annehmen, dafs der Strom tief unter der Erdoberfläche sich fortpflanze, so wäre dann zu erklären, wie die Wärme, die während des Tages nur ein paar Zoll in die Erde eindringt, diesen Strom erzeugen sollte.

Barlow, der selbst mit solchen Hypothesen sich beschäftigte, bemerkt sehr richtig und treffend, dafs die magnetischen Phänomene sich recht schön durch galvanische Ströme erklären liefsen, wenn wir nur den Apparat nachweisen könnten, wo die Ströme sich erzeugen, und die Leitung, durch welche sie in so geregelter Weise sich fortpflanzen.

Die mannigfachen Einwendungen, die gegen die Zulässigkeit galvanischer Ströme sich vorbringen lassen, haben mich veranlafst, andere Erklärungswege zu suchen, und ich bin dabei auf folgende Hypothese gerathen. Bekanntlich hat Bessel an dem Halley'schen Kometen das Vorhandenseyn einer Polarkraft als in hohem Grade wahrscheinlich nachgewiesen; auch Sir J. Herschel ist durch die Erschei-

nungen, die eben dieser Komet nach seinem Durchgange durch das Perihel dargeboten hat, zu demselben Resultate gelangt [1]). Die Phänomene erfordern, dafs man der Sonne eine Kraft beilege, vermöge welcher sie einen Theil der Kometen-Materie anzieht, einen andern Theil abstöfst. Unter den uns bekannten Kräften giebt es nur eine einzige, die unter ähnlichen Verhältnissen bestehen, und die Wirkung hervorbringen könnte, nämlich die Elektricität [2]). Wir hätten demnach anzunehmen, dafs die Sonne eine grofse Menge Elektricität — (wir wollen sagen positiver Elektricität) — besitze, die Kometen aber in Folge dessen durch Induction elektrisch werden, und die beiden Elektricitäten darin sich scheiden. Ist nun die Sonne wirklich so stark positiv elektrisch, so wird sie auch auf die Elektricität, die in unserer Erde jedenfalls in grofser Menge vorhanden seyn mufs, Einflufs haben, und zwar wird auf der Seite, welche der Sonne zugewendet ist, die negative, auf der entgegengesetzten Seite (der Nachtseite) die positive Elektricität sich ansammeln, und eine mächtige elektrische Welle oder elektrische Strömung, der man allerdings Einflufs auf den magnetischen Zustand zuschreiben dürfte, wird sich in 24 Stunden um die Erde herumziehen, sowohl im Innern als in der Atmosphäre [3]). Ich unterlasse es, die Verhältnisse wei-

1) Bessel, Astron. Nachr. No. 300. — Sir J. Herschel, *Observations at the Cape of Good Hope p.* 407. Früher hatte man schon Versuche gemacht, die Phänomene der Kometenschweife durch eine Polarkraft zu erklären.

2) Es ist *möglich*, dafs ein Körper nördlichen oder südlichen Magnetismus *allein* haben könnte: unter dieser Voraussetzung dürften wir auch die Polarkraft der Sonne für eine magnetische annehmen. Auf der Erde kommt übrigens südlicher oder nördlicher Magnetismus allein nicht vor.

3) Die elektrische Welle würde am Aequator mit einer Geschwindigkeit von 1427 Par. Fufs sich fortpflanzen. Dafs ein elektrischer Strom unter solchen Bedingungen auf eine Magnetnadel Einflufs haben müsse, ist mir sehr wahrscheinlich, jedoch müfste erst der Versuch entscheiden. Der Versuch wäre auch nicht schwer anzustellen. Man dürfte nur eine in der Nähe des Conductors einer Elektrisirmaschine befindliche und durch Vertheilung elektrisirte Kugel mittelst eines Getriebes in schnelle Drehung versetzen. Wollte man die Geschwindigkeit herausbringen, wie

ter zu entwickeln, weil es nicht meine Absicht ist, in diesem Aufsatze die Zahl ungenügend begründeter Hypothesen und Speculationen zu vermehren, sondern eine aus der Beobachtung gewonnene Thatsache darzulegen, welche bei der künftigen Forschung zu beachten seyn wird. *Ich will nämlich nachweisen, dafs eine Kraft, die an der Erdoberfläche in 24 stündiger Periode sich herumzieht, und nach allen Richtungen umgekehrt, wie das Quadrat der Entfernung, wirkend, das eine Ende der Nadel eben so stark anzieht, als sie das andere abstöfst, die magnetischen Variationen, wie sie die Beobachtung gegeben hat, nicht hervorbringen könne.* Ich beziehe mich zu diesem Behufe zunächst auf die von mir in Dove's Repert. Bd. VII. S. XCII — C gegebenen Entwickelungen.

Wir wollen hiernach die magnetischen Variationen an einem gegebenen Beobachtungsorte ausdrücken, durch zwei horizontale Componenten δX (Nordvariation) und δY (Westvariation) und durch eine verticale Componente δZ (Verticalvariation), und uns vorstellen, dafs diese Wirkungen hervorgebracht werden durch magnetische Molecüle, die nach bestimmten Gesetzen im Raume vertheilt sind. Die Distanz eines solchen Molecüls dm vom Beobachtungsorte sey $= \varrho$, so ist die Anziehung $= \frac{dm}{\varrho^2}$. Es sey das Azimut des Molecüls $= \alpha$, dessen Radius Vector (Entfernung vom Erdmittelpunkte) $= r'$, der Radius Vector des Ortes $= r$, und der von r und r' eingeschlossene Winkel $= \eta$, so hat man $\varrho^2 = r^2 - 2rr' \cos\eta + r'^2$, und wenn man die Anziehung der einzelnen Molecüle $\frac{dm}{\varrho^2}$ nach den für die magnetischen Variationen angenommenen Axen zerlegt, so hat man:

bei der Erde, so müfste bei 1 Par. Fufs Durchmesser die Kugel 454 Umdrehungen in der Secunde machen. Es ist noch zweckmäfsig, zu bemerken, dafs die Leitungsfähigkeit im Innern der Erde nicht allenthalben gleich, in der Atmosphäre aber bedeutend geringer ist, als in der Erde. Alle diese Umstände liefsen sich, wie ich glaube, mit den Resultaten der Beobachtungen vereinbaren.

$$\delta X = \int \frac{r' \sin \eta \cos \alpha \, dm}{\varrho^3},$$
$$\delta Y = \int \frac{r' \sin \eta \sin \alpha \, dm}{\varrho^3},$$
$$\delta Z = \int \frac{(r - r' \cos \eta) \, dm}{\varrho^3}.$$

Wir wollen nun annehmen, dafs die magnetischen Molecüle eine dünne, mit der Oberfläche concentrische und nur um die kleine Gröfse rh davon entfernte Kugelschale bilden; dafs ferner diese Kugelschale in 24 Stunden mit gleichförmiger Bewegung sich um die Axe der Erde (die wir als ruhend betrachten) drehe. Setzen wir dann der Einfachheit wegen $r = 1$, so können wir den obigen Ausdrücken folgende Form geben:

$$\delta X = \int \frac{\sin \eta \cos \alpha \, dm}{2\sqrt{2}\,(1 - \cos \eta)^{\frac{3}{2}}} + h \int v \, dm$$
$$\delta Y = \int \frac{\sin \eta \sin \alpha \, dm}{2\sqrt{2}\,(1 - \cos \eta)^{\frac{3}{2}}} + h \int v' \, dm$$
$$\delta Z = \int \frac{dm}{2\sqrt{2}\,(1 - \cos \eta)^{\frac{1}{2}}} + h \int v'' \, dm,$$

wo v, v', v'' Functionen von η und α sind.

Um die Untersuchung weiter fortzusetzen, ist es nöthig, ein anderes Coordinaten-System einzuführen. Wir bezeichnen demnach die (westliche) Länge des Ortes mit λ, dessen Nordpol-Distanz mit u, die (westliche) Länge des Molecüls dm im Augenblicke des mittlern Mittags mit λ', und um die Zeit t mit $\lambda' + nt$, dann die Nordpol-Distanz des Molecüls mit u'; alsdann haben wir:

$$\cos \eta = \cos u \cos u' + \sin u \sin u' \cos (\lambda' - \lambda + nt).$$
$$\sin \eta \cos \alpha = \sin u \cos u' - \cos u \sin u' \cos (\lambda' - \lambda + nt).$$
$$\sin \eta \sin \alpha = \sin u' \sin (\lambda' - \lambda + nt).$$

Werden diese Ausdrücke in den Gleichungen für δX, δY, δZ substituirt, so sieht man, dafs von δX auf die übrigen Variationen, unmittelbar und unabhängig von dem Vertheilungs-Gesetze, nicht übergegangen werden kann; da-

gegen läfst sich zwischen den ersten Gliedern der Werthe von δY und δZ ein einfaches Verhältnifs wahrnehmen. Nimmt man nämlich das Differential von $\frac{1}{(1-\cos\eta)^{\frac{1}{2}}}$ in Bezug auf t, so ergiebt sich: $-\frac{1}{2}\, n \sin u\, \frac{\sin\eta \sin\alpha}{(1-\cos\eta)^{\frac{3}{2}}}$. Mit Berücksichtigung dieses Verhältnisses erhält man durch die Combination der Ausdrücke für δY und δZ:

$$\delta Y = -\frac{2}{n \sin u}\frac{d.\delta Z}{dt} + h\int\left(v' + \frac{2}{n \sin u}\frac{dv''}{dt}\right) dm.$$

Unter der Voraussetzung also, dafs die Kraft, wodurch die magnetischen Variationen hervorgerufen werden, an der Oberfläche sich befinde, besteht ein Abhängigkeits-Verhältnifs zwischen der Westvariation und der Verticalvariation, und um zu entscheiden, ob die obige Voraussetzung in der Wirklichkeit stattfinde, braucht man blofs die Variation, wie sie die Beobachtung giebt, in unserer Gleichung zu substituiren. Zu diesem Behufe ist es nöthig, die Westvariation und die Verticalvariation nach Reihen von Sinussen und Cosinussen der Zeit zu entwickeln nach folgender Form:

$$\delta Y = A_0 + A_1 \sin nt + A_2 \cos nt + A_3 \sin 2nt + A_4 \cos 2nt + \ldots .$$

$$\delta Z = B_0 + B_1 \sin nt + B_2 \cos nt + B_3 \sin 2nt + B_4 \cos 2nt + \ldots .$$

Ist dann $h = 0$, und bewegt sich also die magnetische Welle an der Erdoberfläche selbst, so folgt:

$$A_1 = \frac{2}{\sin u} B_2$$

$$A_2 = -\frac{2}{\sin u} B_1$$

$$A_3 = \frac{6}{\sin u} B_4$$

$$A_4 = -\frac{6}{\sin u} B_3$$

u. s. w.

Ist aber die Welle zunächst unter oder über der Erdoberfläche, so wird man haben

$$A_1 - \frac{2}{\sin u} B_2 = \alpha$$

$$A_2 + \frac{2}{\sin u} B_1 = \beta$$

u. s. w.

wo α, β .... kleine Gröfsen sind, aus denen bestimmt werden kann, ob die Welle in der Atmosphäre oder unter der Erdoberfläche sich befinde, und wie weit sie davon abstehe. Die Ausdrücke selbst wollen wir übrigens für den Augenblick nicht weiter zu entwickeln uns bemühen, sondern vorerst die Beobachtungs-Resultate näher betrachten, um zu entscheiden, ob es der Mühe werth sey, die Untersuchung fortzusetzen.

Ich habe in diesen Annalen bereits vor einiger Zeit die Resultate der Münchener Beobachtungen bekannt gemacht, und gebe hier für sämmtliche Reihen die entsprechenden Interpolations-Formeln, weil sie, wenn auch zu dieser Untersuchung nicht gerade nothwendig, sonst bei verschiedenen Gelegenheiten Anwendung finden können. Die Ausdrücke sind wie folgt:

Sommer.

$$\delta X = +10{,}48 - 4{,}71 \sin nt + 5{,}20 \cos nt + 2{,}30 \sin 2nt - 0{,}47 \cos 2nt - 0{,}07 \sin 3nt - 1{,}27 \cos 3nt - 0{,}33 \sin 4nt + 0{,}30 \cos 4nt.$$

$$\delta Y = +11{,}64 - 2{,}65 \sin nt - 7{,}79 \cos nt - 1{,}62 \sin 2nt + 6{,}32 \cos 2nt + 2{,}52 \sin 3nt - 1{,}70 \cos 3nt - 0{,}61 \sin 4nt - 0{,}17 \cos 4nt.$$

$$\delta Z = +3{,}02 - 1{,}94 \sin nt - 2{,}49 \cos nt + 0{,}79 \sin 2nt - 0{,}02 \cos 2nt - 0{,}85 \sin 3nt - 0{,}02 \cos 3nt + 0{,}10 \sin 4nt + 0{,}02 \cos 4nt.$$

Winter.

$$\delta X = +5{,}58 - 0{,}45 \sin nt + 3{,}22 \cos nt + 0{,}88 \sin 2nt - 1{,}08 \cos 2nt - 0{,}70 \sin 3nt - 0{,}97 \cos 3nt - 0{,}16 \sin 4nt + 0{,}14 \cos 4nt.$$

$$\delta Y = + 4{,}80 + 2{,}09 \sin nt - 4{,}10 \cos nt - 0{,}32 \sin 2nt + 2{,}93 \cos 2nt + 1{,}53 \sin 3nt - 1{,}03 \cos 3nt - 1{,}07 \sin 4nt + 0{,}00 \cos 4nt.$$

$$\delta Z = + 2{,}97 - 1{,}70 \sin nt - 2{,}89 \cos nt + 0{,}88 \sin 2nt + 1{,}17 \cos 2nt - 0{,}35 \sin 3nt + 0{,}12 \cos 3nt - 0{,}13 \sin 4nt - 0{,}49 \cos 4nt.$$

Hieraus erhält man:

Sommer.

$$\frac{2}{n \sin u} \frac{\delta Z}{dt} = - 5{,}82 \cos nt + 7{,}47 \sin nt + 4{,}74 \cos 2nt + 0{,}12 \sin 2nt - 7{,}65 \cos 3nt + 0{,}18 \sin 3nt + 1{,}20 \cos nt - 0{,}24 \sin 4nt.$$

Winter.

$$\frac{2}{n \sin u} \frac{\delta Z}{dt} = - 5{,}10 \cos nt + 8{,}67 \sin nt + 5{,}28 \cos 2nt - 7{,}02 \sin 2nt - 3{,}15 \cos 3nt - 1{,}08 \sin 3nt - 1{,}56 \cos 4nt + 5{,}88 \sin 4nt.$$

Die letzten zwei Reihen sollten den obigen Werthen von δY *gleich* seyn, wenn die magnetische Welle an der Erdoberfläche sich fortpflanzt, oder *nahe gleich*, wenn sie nur wenig von der Erdoberfläche entfernt ist. Der erste Anblick lehrt aber sogleich, dafs gar keine Aehnlichkeit vorhanden ist; daraus ergiebt sich nun ganz entschieden der Satz:

Dafs die magnetischen Variationen einer an der Erdoberfläche erregten, magnetischen, galvanischen oder thermoelektrischen Kraft nicht zugeschrieben werden können, in sofern vorausgesetzt wird, dafs diese Kraft, die gewöhnlich für Magnetismus angenommenen Gesetze befolgt.

So weit mir bekannt, haben alle bisher aufgestellten Hypothesen die Bedingung (wenigstens stillschweigend) vorausgesetzt, dafs die Ursache der täglichen Variationen an der Erdoberfläche, oder jedenfalls in der Nähe der Erdoberfläche sich befinden müsse: aus dem Obigen ersieht man, dafs diefs nur dann der Fall seyn kann, wenn man Kräfte annimmt, die nicht nach den gewöhnlichen einfachen

Gesetzen wirken. Was die von mir oben angedeutete Hypothese betrifft, so findet der Lehrsatz, zu welchem wir gelangt sind, keine Anwendung darauf, weil ich die Elektricität (und zwar ganz mit den sonstigen Verhältnissen übereinstimmend), nicht etwa blofs an der Oberfläche, sondern sowohl im Innern, als auch in der Atmosphäre vertheilt, annehme.

V. *Ueber die Isomorphie von Schwefel und Arsenik; von Gustav Rose.*

Die Frage über die Isomorphie des Schwefels und Arseniks ist schon öfters aufgeworfen, und mehrere Mineralogen, wie namentlich Breithaupt[1]), Frankenheim[2]) und v. Kobell[3]), haben sich zu Gunsten ihrer ausgesprochen; indessen scheinen mir doch die Gründe, worauf sich die Freunde dieser Ansicht stützen, nicht so entscheidend, um nicht Veranlassung zu haben, in eine Prüfung der Sache einzugehen.

Dafs der Schwefel in einfachem Zustande, wenngleich dimorph, nicht mit dem Arsenik isomorph ist, ist bekannt. Zwar hat Berzelius[4]) gezeigt, dafs sich auch das Arsenik in einem von dem gewöhnlichen verschiedenen allotropischen Zustande darstellen lasse, wenn man es sehr stark erhitzt, oder in einem Gefäfse sublimirt, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkte nahe gehalten wird, bei welchem das Arsenik Gasform annimmt;

1) Journal f. pract. Chemie von Erdmann und Schweigger-Seidel Bd. 4, S. 237.

2) System der Krystalle S. 28.

3) Journal für pract. Chemie von Erdmann und Marchand Bd. 33, S. 405.

4) Poggendorffs Ann. Bd 61. S. 7.

aber man kennt die regelmäfsige Form dieses in gröfserer Hitze condensirten Arseniks nicht, und kann daher auch nicht von ihm Schlüsse machen, die sich nur auf die Form beziehen. Wenn es eine Möglichkeit ist, dafs es, krystallisirt bei höherer Temperatur, die Form des sich bei höherer Temperatur bildenden Schwefels d. i. des zwei- und eingliedrigen Schwefels, annimmt, so ist diefs doch nicht wahrscheinlich, denn einmal sind die dimorphen, aber in der einen Form mit dem Arsenik isomorphen Metalle, das Iridium und Palladium, in der zweiten Form regulär [1]), daher zu vermuthen ist, dafs das Arsenik mit diesen isodimorph, und in der zweiten Form also auch regulär sei; ferner hat das in höherer Temperatur gebildete Arsenik, nach Guibourt, ein höheres specifisches Gewicht, was bei dimorphen Körpern stets mit der Modification der Fall ist, die im regulären System krystallisirt ist, und endlich krystallisirt der in seinen Verbindungen mit dem Arsenik isomorphe Phosphor, wenn er sich aus einer Auflösung von Schwefelphosphor absetzt, wie Mitscherlich gezeigt hat, im regulären System; alles Gründe, die es wahrscheinlich machen, dafs das bei höherer Temperatur gebildete Arsenik, wenn es krystallisirt erhalten werden könnte, nicht eine zwei- und eingliedrige Form wie der Schwefel, sondern eine reguläre annehmen würde [2]).

1) Vergl. Poggendorff's Ann. Bd. 54. S. 537 und Bd. 55. S. 329.

2) Es scheint, dafs man das Arsenik der höheren Temperatur auch schon vor dem Löthrohr und zwar krystallisirt erhalten kann, wenn man verschiedene Arsenikmetalle, wie besonders Arseniknickel und Arsenikkobalt im Kolben erhitzt. Es bildet sich dabei zuerst in einiger Entfernung von der Probe ein schwarzes Sublimat, und nachdem sich dieses abgesetzt hat, unterhalb diesem ein graues stark glänzendes Sublimat, das zuletzt in Krystallen anschiefst. Unter dem Mikroskop scheinen die Krystalle in der That Hexaëder mit abgestumpften Ecken zu seyn. Zwar ist diefs mit völliger Gewifsheit nicht zu sagen, da das Rhomboëder des gewöhnlichen Arseniks dem Hexaëder in den Winkeln sehr nahe kommt, also bei so kleinen Krystallen leicht dafür gehalten werden kann, doch ist es hier nicht wahrscheinlich, dafs die Krystalle nur scheinbar Hexaëder sind, da die Rhomboëder des Arseniks nie an allen Ecken abgestumpft vorkommen. Mit dem Arsenikeisen erhält man dieses glänzende

Die Verbindungen des Schwefels und Arseniks untereinander kommen immer nur in bestimmten Verhältnissen mit einander verbunden vor, und die Formen dieser Verbindungen sind ganz verschieden von denen des einfachen Schwefels und Arseniks, ebenso sind die Sauerstoffverbindungen des Schwefels ganz verschieden krystallisirt von denen des Arseniks; es sind also nur die Verbindungen des Schwefels und Arseniks mit den Metallen, und unter diesen ganz besonders die Doppelt-Schwefel- und Arsenikverbindungen, die hier zu berücksichtigen sind.

Von diesen führt man drei Verbindungen an, die isodimorph sind, die also 2 Gruppen bilden, deren jede aus drei isomorphen Species besteht. Zu der einen gehöre:

Der Speerkies, der Arsenikkies und das Arsenikeisen.

Zu der zweiten:

Der Eisenkies, der Kobaltglanz und der Speiskobalt.

Die Krystalle der ersten Gruppe sind ein- und einaxig, die der zweiten regulär. Betrachten wir die Zusammensetzung und Form dieser Substanzen näher.

1. Erste Gruppe.

1. Der *Speerkies*. Er ist nach der sorgfältigen Untersuchung von Berzelius FeS^2, in der chemischen Zusammensetzung vom Eisenkies, der mit ihm heteromorph ist, nicht verschieden.

Die Krystalle sind vertikale rhombische Prismen von 106° 2′, in Combination mit mehreren Längs- und einem Querprisma. Unter den ersteren ist eins zu erwähnen, das an dem vertikalen Prisma eine auf den scharfen Seitenkanten aufgesetzte Zuschärfung von 80° 20′ bildet; das Querprisma macht an demselben eine auf den stumpfen Seitenkanten aufgesetzte Zuschärfung von 66° 28′; die Flächen der beiden horizontalen Prismen würden mit denen des vertikalen Prisma die Abstufungen der dreierlei Kanten eines

Sublimat nicht, wahrscheinlich geht hier schon sämmtlicher Arsenik früher fort, ehe der Kolben die zur Bildung des regulären Arseniks nöthige Temperatur erhalten hat.

und desselben Rhombenoctaëders bilden. Die angeführten Winkel sind die, welche Phillips angiebt; nach Breithaupt betragen die Winkel des vertikalen Prisma 105° 28', des Längsprisma 80° 20' [1]). Nach dem vertikalen Prisma sind die Krystalle ziemlich deutlich, nach der geraden Endfläche nur unvollkommen spaltbar. Zwillings- wie auch Drillings- und Vierlingsverwachsungen kommen häufig vor; die Zwillingsebene ist dabei eine Fläche des vertikalen Prisma. Aufserdem findet sich noch eine regelmäfsige Verwachsung nach einer Fläche des Querprisma, doch sind in diesem Fall die Individuen dieses Zwillings stets noch mit andern Individuen nach dem ersten Gesetze verwachsen.

2. Der *Arsenikkies* ist nach dem übereinstimmenden Zeugnifs aller Analysen $Fe S^2 + Fe As^2$, wobei öfter ein Theil des Eisens durch Kobalt ersetzt ist. Nach der Untersuchung von Scheerer steigt aber der Kobaltgehalt nicht höher als 9,01 Proc.

Die Krystalle sind ebenfalls Combinationen eines vertikalen rhombischen Prisma mit dem dazu gehörigen Längs- und Querprisma, doch beträgt hier der Winkel des vertikalen Prisma nach Mohs 111° 53', die Winkel der horizontalen Prismen 80° 8' und 59° 22'. Nach Breithaupt weichen die Winkel bei den Krystallen verschiedener Fundörter von einander ab, bei dem vertikalen Prisma von 110° 29' bis 112° 4', bei dem Längsprisma von 78° 0' bis 80° 38. Das Querprisma wird nur bei einer Varietät zu 59° 8' angegeben. Scheerer [2]) fand bei dem kobalthaltigen Arsenikkiese von Skutterud den Winkel des vertikalen Prisma im Mittel mehrerer Messungen zu 111° 50', des Querprisma zu 58° 30'. Wahrscheinlich rühren die kleinen Unterschiede in den Winkeln von dem gröfseren oder geringern Gehalt an Kobalt her.

Die Krystalle sind ebenfalls parallel dem vertikalen Prisma ziemlich deutlich spaltbar, nach der geraden End-

1) Journ. f. pract. Chemie von Erdmann und Schweigger-Seidel. Bd. 4, S. 258.

2) Poggendorff's Annal. Bd. 42, S. 551.

fläche sehr unvollkommen. Zwillingsverwachsungen sind sehr häufig, seltener nach den Flächen des vertikalen Prisma, die beim Speerkies die gewöhnlichen sind, meistens nur nach einer Fläche des Querprisma.

3. Das *Arsenikeisen* ist seiner Zusammensetzung nach noch nicht genau bestimmt; die chemischen Untersuchungen sind mit den Varietäten von Reichenstein, Schladming und Fossum angestellt; die Varietäten von Reichenstein und Fossum enthalten von elektro-positiven Metallen nur Eisen, in der Varietät von Schladming ist das Eisen zum Theil durch Nickel und Kobalt ersetzt; alle enthalten hiernach aber etwas Schwefel, die Reichensteiner 1,6 — 1,9 Proc., die von Schladming 5,2 und die von Fossum 1,3 Proc. Nimmt man mit Scheerer an, dafs der Schwefel von eingemengtem Arsenikkies herrührt, was das natürlichste ist, da zu Reichenstein und auch wohl an den anderen Orten mit dem Arsenikeisen, Arsenikkies sehr häufig, und vielleicht häufiger als Arsenikeisen vorkommt, so wäre nur das Arsenikeisen von Fossum $Fe\,As^2$, die anderen betrachtet Scheerer als $Fe^2\,As^3$, wiewohl die von Hoffmann angestellten Analysen des Arsenikeisens von Reichenstein und Schladming auch hiermit sehr wenig stimmen; daher wohl weitere Untersuchungen nothwendig sind.

Die Krystalle des Arsenikeisens von Schladming sind nach Mohs ein vertikales rhombisches Prisma von 122° 26′ mit einem Querprisma von 51° 20′, das zugehörige Längsprisma, welches Breithaupt angiebt, ist bis jetzt noch nicht beobachtet, sondern die Winkel desselben sind nur nach den Winkeln der anderen Prismen berechnet. Dieselben Prismen kommen auch im Serpentin eingewachsen zu Reichenstein vor; die Krystalle von Fossum sind nur undeutlich krystallisirt, Scheerer glaubt indessen nicht, dafs sie in der Form mit denen von Reichenstein übereinstimmen [1]).

Die Spaltbarkeit ist nach Mohs am vollkommensten nach der geraden Endfläche, weniger vollkommen nach dem Quer-

1) Poggendorff's Ann. Bd. 49. S. 537.

prisma, sehr unvollkommen nach dem vertikalen Prisma. Regelmäfsige Verwachsungen sind nicht beobachtet.

Kann man hiernach wohl diese drei Mineralspecies für isomorph ansehen? Am ersten wohl noch den Speerkies und Arsenikkies, da die Zusammensetzung, Spaltbarkeit und die Art der Zwillingsverwachsung vollkommen, und auch, im Allgemeinen die Form, übereinstimmt. Indessen sind doch Unterschiede von fast 6 Graden, wie sie in den vertikalen Prismen beider Species stattfinden, bei entschieden isomorphen Körpern bis jetzt noch ohne Beispiel. Dieser Unterschied wird nicht ausgeglichen durch Verbindungen des Schwefeleisens mit geringeren oder gröfseren Mengen Arsenikeisen und danach immer gröfser werdenden Winkeln; die Krystalle sind stets entweder Schwefeleisen, oder Verbindungen von 1 Atom Schwefeleisen mit 1 Atom Arsenikeisen, und die Winkel entweder 105 oder 111—112°. Es scheint mir daher, dafs man noch nicht berechtigt ist, den Speerkies und Arsenikkies für isomorph zu halten.

Noch viel weniger aber ist diefs nach dem Angegebenen mit dem Arsenikeisen der Fall. Denn wenn man auch ganz von der chemischen Zusammensetzung absieht, und voraussetzt, dafs genauere Untersuchungen eine gleiche Anzahl von Atomen angeben werden, was nach den jetzigen nicht der Fall ist, so beträgt der Unterschied in den Winkeln der vertikalen Prismen bei dem Arsenikeisen und Arsenikkiese $10\frac{1}{2}°$, bei dem Arsenikeisen und Speerkiese sogar $16\frac{1}{2}$. Hier noch eine Isomorphie anzunehmen ist in der That unmöglich.

2. Zweite Gruppe.

1. Der *Eisenkies* ist seiner chemischen Zusammensetzung nach $Fe S^2$ wie der Speerkies.

Die Krystalle sind Hexaëder, Octaëder und Pyritoëder und andere parallelflächig hemiedrische Formen des regulären Krystallisationssystems, welche letztere für den Eisenkies besonders charakteristisch sind. Eine Spaltbarkeit besitzt der Eisenkies fast gar nicht, nur höchst schwache Spuren

ren finden sich davon parallel den Flächen des Hexaëders und Octaëders.

2. Der *Kobaltglanz* hat eine ganz analoge Zusammensetzung wie der Arsenikkies, nur dafs das elektropositive Metall vorzugsweise in Kobalt, und nur in untergeordneter Menge in Eisen besteht; er ist also hauptsächlich $Co S^2 + Co As^2$.

Die Krystalle sind, wie die des Eisenkieses, Combinationen des Hexaëders und Octaëders mit dem Pyritoëder; sie unterscheiden sich aber in Rücksicht ihrer Structur sehr bedeutend von dem Eisenkiese, indem sie nach den Flächen des Hexaëders sehr vollkommen spaltbar sind.

3. Der *Speiskobalt* ist $Co As^2$, in welchem das Kobalt auch durch gröfsere oder geringere Mengen von Eisen oder Nickel ersetzt ist.

Die Krystallformen sind die des regulären Systems, Hexaëder, Octaëder, Dodecaëder, ohne die Flächen des Pyritoëders und der übrigen parallelflächig hemiëdrischen Formen des Eisenkieses. Zwar behauptet Breithaupt, dafs er ein einziges Mal an dem Speiskobalt die Flächen des Pyritoëders beobachtet habe [1]), ich habe diefs nie bemerkt, dagegen nicht selten an Krystallen von Schneeberg und von Platten, welche Combinationen des Hexaëders und Octaëders darstellten, die Flächen eines Tetrakis-Hexaëders, die zwar öfter mit denen des Hexaëders in eine krumme Fläche übergingen, aber zuweilen doch recht deutlich waren. Diefs spricht nicht für das Vorkommen des Pyritoëders. — Die Spaltbarkeit ist so unvollkommen wie beim Eisenkies.

Die Formen dieser Gruppe gehören also sämmtlich zum regulären Krystallisationssystem, und sind somit für die Frage über die Isomorphie dieser Krystalle nicht entscheidend. Wegen der sonst so selten vorkommenden Pyritoëder, die sich hier gerade bei so ähnlich zusammengesetzten Substanzen finden, könnte man zwar dessenungeachtet geneigt seyn, den Eisenkies und Kobaltglanz für isomorph zu halten; indessen kommen doch einerseits diese Pyritoëder auch bei ganz

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. 4, S. 264.

anders zusammengesetzten Formen vor, wie z. B. bei den Krystallen des salpetersauren Bleioxyds und andererseits unterscheiden sich Eisenkies und Kobaltglanz untereinander so bedeutend durch ihre Structur, dafs aus diesem Grunde schon ihre Vereinigung unmöglich ist. Krystalle, die entschieden isomorph sind, bleiben sich auch in ihrer Spaltbarkeit gleich, wenigstens sind so grofse Unterschiede, wie sie hier zwischen dem Eisenkies und Kobaltglanz vorkommen, nicht bekannt, und so findet sich daher auch dieselbe Vollkommenheit der Spaltungsflächen wieder bei dem mit dem Kobaltglanz unbezweifelt isomorphen Nickelglanz, sowohl dem Arsenik- als dem Antimon-Nickelglanz, die sich aber auch in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheiden, dafs der Kobalt des Kobaltglanzes von dem überall mit ihm isomorphen Nickel, und das Arsenik durch Antimon ersetzt ist.

Mit dem Speiskobalt kann aber weder der Eisenkies noch der Kobaltglanz isomorph seyn, denn wenn er auch mit ersterem den Mangel an Spaltbarkeit und mit dem letzteren die Pyritoëderflächen gemein hat, so unterscheidet er sich von ersteren doch durch das Vorkommen der Tetrakis-Hexaëderflächen, und von dem letzteren durch den Mangel an Spaltbarkeit.

Andere Schwefel- und Arsenikverbindungen sind nicht mit einander zu vergleichen, denn die Einfach-Schwefel- und Arsenikverbindungen, der Haarkies Ni S und der Kupfernickel Ni As (und ebenso der Antimonnickel Ni Sb), bestehen zwar aus einer gleichen Anzahl Atome, sind aber doch sämmtlich so undeutlich krystallisirt, dafs von ihrer Form kein Beweis hergenommen werden kann. Eher könnte man hier das Tellursilber Ag Te und Tellurblei Pb Te anführen, da ersteres die Geschmeidigkeit des Silberglanzes und letzteres die Spaltbarkeit des Bleiglanzes hat, und anzunehmen ist, dafs das, was vom Tellur gilt, auch vom Arsenik gelte. Vom Ag Te müfste man ferner annehmen, dafs seine Form nicht ein Rhomboëder, wie Hefs angiebt, sondern ein Hexaëder sey; da nun aber diese Form zum

regulären System gehört, so ist sie wenigstens nicht entscheidend.

Indessen folgern v. Kobell und Löwe die Isomorphie zwischen Schwefel und Arsenik nicht aus der gleichen Form ihrer Verbindungen, sondern aus dem Umstande, dafs sich in den Verbindungen Schwefel und Arsenik zu ersetzen scheinen. Während man aus den Analysen des Nickelglanzes von Loos und Harzgerode, die Berzelius und Rammelsberg angestellt haben, sehr genau die Formel des Kobaltglanzes ableiten kann, und die Atomengewichte von Ni, As und S also wie 1 : 1 : 1 sich verhalten, verhalten sie sich bei den Analysen des Nickelglanzes von Schladming, nach Löwe, wie 9,8 : 10,6 : 7 [1]), und bei dem Amoibit (Arsenik-Nickelglanz?) von Steben, nach v. Kobell, = 10,89 : 9,65 : 7. v. Kobell legt nun die Atome von Arsenik und Schwefel zusammen und nimmt für den Amoibit die Formel $Ni^2 (As, S)^3$ an, die der des Kobaltkieses entspricht, welcher auch, wie der Amoibit, in regulären Octaëdern krystallisirt ist, und Rammelsberg zeigt auch, dafs für die Löwe'sche Analyse die Formel $(Ni\ Fe) + (S, As)^2$, welche schon früher Frankenheim für den Nickelglanz vorgeschlagen hat, besser stimme.

Aber diese Analysen sind für die Isomorphie des Schwefels und Arseniks doch in der That nicht entscheidend. Da die Analysen von Berzelius und Rammelsberg so gut mit der Formel des Kobaltglanzes stimmen, so kann man fragen, ob die von Löwe ganz richtig und mit reinem ungemengten Nickelglanz angestellt sind. Wie in Reichenstein neben und mit dem Arsenikeisen, Arsenikkies vorkommt, so findet sich auch in Schladming neben dem Nikkelglanz, Arseniknickel, theils derb theils in der Form des Arsenikeisens krystallisirt; es sind diefs dieselben Krystalle, die von Mohs unter dem Namen des axotomen Arsenikkieses und neuerdings von Breithaupt [2]) unter dem Namen Weifsnickelkies beschrieben sind; und diese Einmengungen

1) Rammelsberg, Supl. 2, S. 103.

2) Poggendorff's Annal. Bd. 64, S. 182.

können wohl das Resultat der Analyse modificiren. Was diefs aber für eine Verbindung sey, ist erst durch die Analyse reiner Krystalle auszumachen, um darnach die etwanige Einmengung zu berechnen. Bei dem Amoibit Kobell's ist ebenso noch auszumachen, ob er mit dem Nickelglanze oder dem Kobaltkiese in eine Gattung zu setzen sey. Es ist eine Möglichkeit, dafs durch Wiederholung der Analysen mit reinen Krystallen dieselben zu der Thatsache führen können, dafs Schwefel und Arsenik sich ersetzen; bis jetzt können wir es aber nach den vorliegenden Thatsachen nicht annehmen und somit scheint mir also überhaupt bis jetzt die Annahme einer Isomorphie von Schwefel und Arsenik nicht gerechtfertigt [1]).

Anhang.

Die Verbindung $RS^2 + RAs^2$ ist dimorph, wie Arsenikkies und Kobaltglanz beweisen. Nach Breithaupt [2]) findet sie sich aber am Gotthard und zu Ehrenfriedersdorf noch in einer dritten, zwei- und eingliedrigen, Form, der er den Namen Plinian gegeben hat, so dafs sie sogar trimorph wäre. Die Krystalle haben dieselbe Farbe, Härte und denselben Glanz wie der Arsenikkies; die chemische Zusammensetzung ist nach der Untersuchung Plattner's ebenfalls vollkommen die des gewöhnlichen Arsenikkieses. Das specifische Gewicht ist allerdings wohl etwas höher, 6,27 — 6,47, doch ist diefs letztere hohe Gewicht nur bei einer derben Abänderung gefunden, bei dem krystallisirten geht es nur bis 6,31. Der Hauptunterschied liegt in der Krystallform, die von Breithaupt zwei und eingliedrig beschrieben wird. Vergleicht man aber die Beschreibung dieses Plinians mit der des Arsenikkieses, so kann man sich

1) Da das Mischungsgewicht des Schwefels $= S$, das des Arseniks aber $= 2\dot{A}s$ oder $= \bar{A}s$ ist, so könnte man auch von chemischer Seite gegen die angenommene Isomorphie des Schwefels und Arseniks einwenden, dafs in allen diesen Fällen Körper von ungleichen Mischungsgewichten für isomorph gehalten werden.

2) Poggendorff's Ann. Bd. 69. S. 430.

des Gedankens nicht erwähren, dafs der erstere nur ein unregelmäfsig krystallisirter Arsenikkies sey, und eine von mir besonders angestellte Untersuchung scheint auch diese Ansicht zu bestätigen. Die Krystalle des Arsenikkieses von Ehrenfriedersdorf, die mit Wolfram, Apatit und Flufsspath vorkommen, sind fast alle so verschoben, dafs sie ein zwei- und eingliedriges Ansehen gewinnen, sie haben ferner gewöhnlich matte Flächen, aber in der hiesigen Königlichen Sammlung fanden sich Krystalle, die noch hinreichend glatt und glänzend waren, um sich zu einer ziemlich genauen Messung zu eignen, und diese gaben dieselben Winkel wie der Arsenikkies. Aber selbst die Breithauptschen Winkel sind, wenn man berücksichtigt, dafs er so unvollkommene Krystalle gemessen hat, „dafs er die Winkelbestimmungen nur Abends mit dem Lichtbilde vornehmen konnte“, von den Angaben von **Mohs** beim Arsenikkiese meistentheils nicht bedeutend verschieden. Diefs ergiebt sich aus der folgenden Vergleichung, wo die Winkel des Plinians, nach **Breithaupt**, mit den correspondirenden des Arsenikkieses, nach **Mohs**, gegenüber gestellt sind. Es beträgt die Neigung

	beim Plinian		beim Arsenikkies	
von	$h : h$	119° 0′	$g : g$	120° 38′
„	$P : \frac{h}{h}$	164 12	$M : \frac{g}{g}$ (für beide)	145 56½
„	$M : \frac{h}{h}$	144 12		
„	$P : h$	146 0	$M : g$ (für beide)	136 3
„	$M : h$	134 20*		
„	$P : M$	51 36	$g : g$	59 22
„	$h : o$	115 55*	$g : s$	115 12
„	$M : o$	103 15*	$M : s$	106 38
Winkel	x	89 36		89 0.

Wenngleich hier freilich Unterschiede von 18° 16′ vorkommen, so sind doch die mit einem Stern bezeichneten Winkel, welche **Breithaupt** gemessen und seiner Berechnung zum Grunde gelegt hat, nicht so sehr abweichend,

dafs man nicht die Unterschiede auf die Unvollkommenheiten der Krystalle schieben könnte. Ich fand die Neigung der vier Kanten zwischen den Flächen, die den Breithauptschen Flächen *M P h* und *h* correspondiren, in den ganzen Graden übereinstimmend zu 136; die Minuten fand ich verschieden, nämlich 19, 11, 50 und 40, was offenbar von der Unvollkommenheit der Flächen herrührt. Da nun auch die Spaltbarkeit des Plinian's, nach Breithaupt, parallel den Flächen *M* und *P* geht, die den Flächen *M* des Arsenikkieses correspondiren, parallel welchen sie bei diesem sich ebenfalls finden, so glaube ich, dafs man hiernach nicht berechtigt ist, den Plinian als eine von dem Arsenikkies verschiedene Mineralspecies anzusehen.

VI. *Analyse des quecksilberhaltigen Fahlerzes von Schwatz in Tyrol; von Dr. H. Weidenbusch.*

Das Mineral mit vorstehender Bezeichnung, wurde mir von Hrn. G. Rose zur Untersuchung übergeben. Es bot sich in derben Massen, mit Kupferkies, Quarz und etwas Schwarzkupfer verwachsen dar, welche Beimengungen jedoch durch ihre gröfsere Härte leicht von dem Mineral trennbar waren. Dasselbe ist eisenschwarz, mit fast schwarzem Strich, sehr leicht zu pulvern, ein fast schwarzes Pulver gebend, hat ein spec. Gew. von 5,107, schmilzt vor dem Löthrohr leicht zu einer Kugel, mit gleichzeitigem Antimonbeschlag auf der Kohle, verbreitet dabei zugleich einen kaum deutlich bemerkbaren Arsengeruch. Im Kolben *für sich* erhitzt, giebt es deutliche Quecksilberkugeln, ohne dafs ein Arsenspiegel sich bildet; wird die so durch Hitze zersetzte Masse mit kohlensaurem Natron gemengt und aufs Neue erhitzt, so entwickelt sich eine weitere Menge von metallischem Quecksilber.

Diefs merkwürdige Verhalten scheint fast das Vorhandenseyn von Halbschwefel-Quecksilber in dem Mineral vermuthen zu lassen, wenngleich dasselbe bisher in der Natur noch nicht gefunden worden ist. In welchem Verhältnifs diefs zur Sulfosäure des Fahlerzes stehe, bleibt allerdings immerhin noch zu entscheiden.

Die Analyse des Erzes wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Heinrich Rose ausgeführt. Ihr zum Grunde wurde die von H. Rose, in dessen Lehrbuch der quantitativen Analyse S. 364, beschriebene Methode zur Analyse der Schwefelmetalle gelegt.

Die zu bestimmenden Stoffe waren; Kupfer, Eisen, Zink, Quecksilber, Antimon und Schwefel. Arsen fehlte in einer quantitativ nachweisbaren Menge gänzlich. Der Methode gemäfs zerfällt die Analyse in zwei Theile: in die Bestimmung der flüchtigen Chlorverbindungen und die der fixen. Erstere waren Schwefel, Antimon, Quecksilber, ein Theil des Eisens und Zinks. Aus der klaren Flüssigkeit wurde zunächst mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt, das Chlorbaryum wieder durch Schwefelsäure entfernt, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt. Das Quecksilber, Eisen und Zink wurden hierdurch als Schwefelmetalle gefällt; das Filtrat gab auf Säurezusatz das Antimon als $Sb\,S_5$. Es wurde abfiltrirt, seine Menge bestimmt, ein Theil davon im Wasserstoffgase reducirt und das gewonnene Antimonmetall auf die Gesammtmenge des Schwefelantimons berechnet.

Quecksilber, Eisen und Zink in ihren Schwefelverbindungen, wurden in Königswasser gelöst, das Quecksilber aufs Neue mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und unmittelbar aus dem Quecksilbersulfid das Metall berechnet. Eisen und Zink wurden mit bernsteinsaurem Ammoniak getrennt. Die fixen Chlormetalle waren Kupfer, die gröfsere Menge des Eisens und Zinks. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung von beiden letzteren getrennt, im Uebrigen nach den bekannten Methoden bestimmt.

Hiernach ergab die Analyse von 2,177 Grm. Substanz:

Kupferoxyd	0,9425
Quecksilbersulfid	0,3914
Eisenoxyd	0,0705
Zinkoxyd	0,0365
Antimon	0,4650
Schwefelsaurer Baryt	3,6285
Sand und Spur von Silber	0,0175

oder in 100 Theilen:

Kupfer	34,57
Quecksilber	15,57
Eisen	2,24
Zink	1,34
Antimon	21,35
Schwefel	22,96
Unlöslicher Rückstand	0,80
	98,83.

Mit diesem derben Fahlerz gemeinschaftlich kamen spärlich Krystalle von Fahlerz vor, die merkwürdiger Weise keine Spur von Quecksilber enthielten. Leider stand mir davon keine zur Analyse ausreichende Quantität zu Gebote.

Die beiden, bereits bekannten quecksilberhaltigen Fahlerze von Val di Castello in Toscana und Ungarn, bleiben nach obiger Analyse in ihrem Quecksilbergehalt weit hinter dem von Schwaz zurück. In ersterem fand Kersten (Pogg. Ann. Bd. 59, S. 131) 2,70; in letzterem Scheidthauer (ebend. Bd. 58, S. 161) 7,52 Proc. und Klaproth (Beiträge Bd. 4, S. 64) 6,25 Proc. Quecksilber.

VII. *Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung des Epidots und Orthits;* *von C. Rammelsberg.*

Vor Kurzem hat Hermann in Moskau, in einer an interessanten Details reichen Arbeit [1]), auch die Zusammensetzung der Epidote und Orthite zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht, wodurch insbesondere die russischen Vorkommnisse auch in Bezug auf Krystallform und sonstige Charaktere, welche von Auerbach mit grofsem Fleifs bestimmt wurden, der allgemeineren Kenntnifs zugänglicher geworden sind.

Ein Hauptresultat dieser Arbeit ist die nähere Erforschung der Beziehungen, in welchen Epidot, Bucklandit, Orthit, Cerin und Allanit zu einander stehen. Bekanntlich ist der Name *Bucklandit* von Levy einem Mineral von Arendal gegeben worden, worauf G. Rose nachwies, dafs dasselbe auch am Laacher See sich findet, und dafs seine Krystalle die Form des Epidots haben. Da eine chemische Analyse der Seltenheit der Substanz wegen bisher nicht auszuführen war, so blieb man über den Zusammenhang oder die Identität beider Mineralien bis jetzt noch im Zweifel [2]). Als schwarzer Epidot oder Bucklandit bestimmte später G. Rose durch Messungen ein krystallisirtes Fossil von Werchoturie, von dem Hermann nun durch die Analyse nachweist, dafs es krystallisirter *Orthit* ist. *Der Orthit* (auch der von Miask, Hermanns Ural-Orthit) *ist also mit dem Epidot isomorph*, und Cerin und Allanit sind es ebenfalls, ein höchst interessantes Factum, welches nun auch von chemischer Seite zu bestätigen blieb.

Was in dieser Beziehung zunächst den Epidot betrifft, oder die Substanzen, welche Epidot, Pistacit, Zoisit, Thal-

1) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 43, S. 35 und 81.

2) Der Bucklandit ist von Hermann und Auerbach zu Achmatowsk sehr schön krystallisirt gefunden worden.

lit, Arendalit, Thulit genannt werden, so hat man bis jetzt allgemein angenommen, in Folge ziemlich zahlreicher Analysen, dafs der Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ (welche Kalkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul sind) zu dem von $\dddot{R}$ (Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd) und dem der Kieselsäure sich wie 1 : 2 : 3 verhält, so dafs sämmtlichen Epidoten die allgemeine und sehr einfache Formel $\dot{R}^3 \dddot{Si} + 2\dddot{R} \dddot{Si}$ zukommt. Die hellgefärbten Abänderungen, mit geringerem Eisengehalt, kann man *Zoisit* oder *Kalkepidot* nennen, die dunkelgrünen *Pistacit* oder Eisenepidot, während die braune Varietät von St. Marcel naturgemäfs *Manganepidot* heifst.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht [1]), dafs die meisten Epidotanalysen jenes einfache Sauerstoffverhältnifs von 1 : 2 : 3 streng genommen nicht zeigen, insbesondere, dafs es häufig an der Kieselsäure nicht unbeträchtlich fehlt. Allein diefs konnte kein Grund seyn, die Richtigkeit jener Proportion in Zweifel zu ziehen, da ihr schwerlich eine gleich einfache zu substituiren seyn dürfte, da nicht wenige Analysen dennoch zu ihr führen, da Reinheit des Materials und Schärfe der analytischen Methoden nicht immer verbürgt sind, und vor Allem, da endlich die Frage nicht gelöst war, welche Oxydationsstufe des Eisens, oder ob beide in den einzelnen Varietäten vorhanden sind. Von der rothen natronhaltigen aus Tellemarken, dem Thulit, zeigte ich, dafs bei der Berechnung des Eisens als Oxydul die Epidotformel ungezwungen sich ergiebt.

Nach Hermann enthalten alle Epidote (und der Bucklandit) gegen 2 Proc. *Kohlensäure*, welche wesentlich zur Mischung gehört, und, gleich wie aus den Turmalinen, erst in sehr starker Glühhitze entweicht. Auch geringe Mengen *Borsäure* kommen nach ihm in manchen Epidoten vor. Vor allem aber müssen wir hier erwähnen, dafs, nach Hermann, *sämmtliche Epidote und Orthite beide Oxyde des Eisens enthalten.* Die zu ihrer Bestimmung, in den direct

1) II. Suppl. zu meinem Handwörterbuche. S. 48.

durch Säuren nicht aufschliefsbaren Epidoten, angewandte Methode bestand darin, die Substanz in verschlossenen Tiegeln stark zu glühen, wodurch sie bekanntlich in den zersetzbaren Zustand übergeführt wird, und alsdann bei Luftabschlufs aufzulösen, und mit kohlensaurem Baryt nach der Methode von Fuchs zu behandeln.

Auf solche Art analysirte Hermann elf Epidotvarietäten, so wie den Bucklandit von Achmatowsk und den Orthit von Miask, und fand dabei folgende Sauerstoffverhältnisse:

		$\dot{R}$	:	$\dddot{\bar{R}}$	:	$\dddot{Si} + \ddot{C}$
A.	Epidot von:					
	Falltigl	1	:	1,94	:	3,03
	Arendal [1])		:	2,01	:	3,04
	Achmatowsk [2])		:	2,03	:	2,93
	Schumnaja		:	2,07	:	2,98
B.	Epidot von:					
	Arendal [3])		:	1,91	:	2,87
C.	Epidot von:					
	Burowa		:	1,74	:	2,70
	Werchneiwinsk [4])		:	1,74	:	2,69
D.	Epidot von:					
	Bourg d'Oisans		:	1,62	:	2,59
	Achmatowsk [5])		:	1,56	:	2,55
			:	1,53	:	2,58
	Bucklandit v. ebendaher		:	1,63	:	2,45

1) Farbe grau-öl-olivengrün; spec. Gew. = 3,37.

2) Ebenso gefärbt. Spec. Gew. = 3,34. Von den beiden angeführten Analysen hat No. 1 die Zahlen der vorhergehenden von Arendal; auch die Sauerstoffproportionen, wie sie S. 38 und 86. 87 angegeben sind, scheinen verwechselt. Hier waltet jedenfalls ein Irrthum ob.

3) Schwärzlich grün; spec. Gew. = 3,49.

4) Von Wagner *Puschkinit* genannt, von Osersky als Epidot erkannt. Enthält 2,28 Proc. Natron mit etwas Lithion.

5) Grasgrün. Spec. Gew. = 3,39.

E. Orthit von:

Miask . . . . : 1,05 : 2,12.

Man sieht hieraus, dafs dem Sauerstoffverhältnifs von 1 : 2 : 3 am besten die unter *A* aufgeführten Epidote entsprechen. Hermann nimmt als das wahre Verhältnifs an für:

A. 1 : 2 : 3
B. 1 : $1\frac{7}{8}$: $2\frac{7}{8}$
C. 1 : $1\frac{3}{4}$: 2^{3}
D. 1 : $1\frac{1}{2}$: $2\frac{1}{2}$
E. 1 : 1 : 2.

Wir treffen also hier die Annahme, dafs ein und dasselbe Fossil bei gleicher Krystallform mindestens eine vierfach verschiedene Zusammensetzung haben könne, und diefs an dem nämlichen Fundort, (Arendal, Achmatowsk), eine Annahme, die man bisher noch nicht geltend gemacht hat.

Aber Hermann glaubt sich hier, gleich wie schon früher beim Turmalin, dazu berechtigt, und erklärt die Erscheinung durch die sogenannte *Heteromerie*, indem er annimmt, dafs Körper, welche nach der Natur ihrer Elemente, der Art der Verbindung, der Anzahl der Atome, kurz nach Allem von einander verschieden sind, dennoch dieselbe Form haben, *und sich mit einander verbinden können.* Dieser letzte Satz ist insbesondere der Ausdruck von Hermann's Hypothese, denn die Isomorphie oder richtiger Homöomorphie von Körpern, wie von Kalkspath und salpetersaurem Natron, von Arragonit und salpetersaurem Kali u. s. w. ist längst bekannt, und durch die Theorie der Atomvolume erklärt. Während eine Kritik der Lehre von der Heteromerie einer anderen Gelegenheit vorbehalten sey, will ich hier nur die von Hermann auf den Epidot gemachte Anwendung in Betracht ziehen.

Hermann nimmt in der Kieselsäure 2 At. Sauerstoff an, was bekanntlich sehr viel für sich hat, und setzt für Epidot und Orthit drei Grundmischungen fest, nämlich das Sauerstoffverhältnifs von

1 : 2 : 3 oder die Epidote *A*, welche er *Zoisite* nennt;

1 : $1\frac{1}{2}$: : $2\frac{1}{2}$, oder die Abtheilung *D*, welche er als *Bucklandite* bezeichnet; und

1 : 1 : 2, oder E, die *Orthite*.

Die Epidote *B* und *C* aber, welche er *Pistacite* nennt, betrachtet er als Gemische von Zoisit und Bucklandit, wie die aus den angenommenen Proportionen abgeleiteten Formeln Hermanns zeigen werden.

Denn es ist:

$$\begin{aligned} \text{Zoisit} &= 3\dot{R}^2\,\ddot{Si} + 2\dddot{R}^2\,\ddot{Si}^3 \\ \text{Bucklandit} &= 2\dot{R}^2\,\ddot{Si} + \dddot{R}^2\,\ddot{Si}^3 \\ \text{Orthit} &= 3\dot{R}^2\,\ddot{Si} + \dddot{R}^2\,\ddot{Si}^3. \end{aligned}$$

Und darnach die Abtheilung *B*, oder der Pistacit von Arendal, mit dem Verhältnifs von 1 : $1\frac{7}{8}$: $2\frac{7}{8}$ = 2 At. Zoisit + 1 At. Bucklandit; die Abtheilung *C*, mit : $1\frac{3}{4}$: $2\frac{3}{4}$ = 2 At. Zoisit + 3 At. Bucklandit. Aus Kühn's Analyse des Pistazits von Geier schliefst Hermann, dafs derselbe die Zusammensetzung des Orthits habe, d. h. das Sauerstoffverhältnifs von 1 : 1 : 2.

Es war für mich von grofsem Interesse, einige der Thatsachen zu untersuchen, worauf die vorstehenden Annahmen sich stützen.

1. Epidot.

Schon früher hatte ich [1]) den durchsichtigen *braunen Epidot* aus dem *Haslithal* untersucht, freilich ohne Rücksicht darauf, ob die 8,33 Proc. Eisenoxyd nicht Eisenoxydul einschliefsen. Aber aus dem Sauerstoffverhältnifs = 1 : 1,93 : 3,29 schien mir nothwendig zu folgen, dafs Eisenoxydul nicht vorhanden seyn könne.

Der *grüne Epidot von Arendal* ist gleichfalls der Gegenstand früherer Untersuchungen meinerseits gewesen [2]). Ich untersuchte ihn im geglühten Zustande, und fand nur

1) Poggendorff's Annal. Bd. 68. S. 509.

2) II. Supplement. S. 48.

Eisenoxyd, 17,24 Proc. Das Sauerstoffverhältnifs war = 1 : 2,07 : 2,75, weil die Abscheidung der mit Thonerde und Eisenoxyd niedergefallenen Kieselsäure vernachlässigt wurde.

Nun hat aber Hermann in den beiden Epidoten von Arendal beide Oxyde des Eisens, und überhaupt folgende Bestandtheile angegeben:

	Zoisit (*A*).	Pistacit (*B*).
Wasser	0,29	0,55
Kohlensäure	2,64	2,31
Kieselsäure	37,32	36,79
Thonerde	22,85	21,24
Eisenoxyd	11,56	12,96
Eisenoxydul	1,86	5,20
Kalkerde	22,03	21,27
Talkerde	0,77	100,32
	99,32	

Beide weichen also eigentlich nur im Eisengehalt wesentlich ab; bei dem letzteren ist derselbe, als Oxyd berechnet, 18,74 Proc. Diefs stimmt neben den übrigen Bestandtheilen fast ganz mit meiner früheren Analyse überein.

Ich habe daher denselben Epidot von neuem mehrfachen Versuchen unterworfen, namentlich, um über die von Hermann behauptete Anwesenheit des Eisenoxyduls und der Kohlensäure Gewifsheit zu erlangen. Das von Kalkspath begleitete Mineral wurde grob gepulvert, mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure von jeder Spur von jenem befreit, abgewaschen und getrocknet.

a. 14,7 Grm., zuvor über der Lampe nicht bis zum Glühen erhitzt, wurden in doppelt verschlossenen Platintiegeln im Windofen geglüht. Sie hatten 0,283 = 2 Proc. verloren, waren leberbraun geworden, aber nicht gesintert.

b. 3,191 Grm. ungeglühter Epidot wurden nach der ursprünglich von Chenevix angewandten Methode, welche Hermann bei dem Turmalin mit Vortheil benutzt und näher beschrieben hat, mit Boraxglas geschmolzen. Dabei verloren sie 0,06 = 1,88 Proc. Als das Glas mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Kupfer gekocht wurde,

löste sich 0,3842 des letzteren auf, entsprechend 0,4852446 Eisenoxyd, oder 15,207 Proc.

c. 2,334 Grm. ungeglühter Epidot, ebenso behandelt, gaben 0,373 Eisenoxyd = 15,98 Proc.

d. Von dem geglühten Epidot wurden 3,11 durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt; nach dem Kochen mit Kupfer fanden sich 0,405 desselben aufgelöst, = 0,511515 Eisenoxyd = 16,44 Proc. oder, auf ungeglühtes Mineral berechnet, 16,11 Proc.

e. 2,268 desselben Epidots, ebenso untersucht, gaben 0,336 Kupfer = 0,424368 Eisenoxyd = 18,79 Proc., was für den nicht geglühten 18,41 Proc. ausmacht.

f. 2,393 geglühter Epidot, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wurde mit kohlensaurem Baryt behandelt. Das Filtrat von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd zeigte mit Kaliumeisencyanid *keine Spur von Eisenoxydul,* mit Schwefelcyankalium und mit Ammoniumsulfhydrat nur eine Spur Eisenoxyd.

g. 2,22 geglühter Epidot wurde durch Säure zersetzt, Wasser und eine Auflösung von Goldchlorid hinzugefügt, und verschlossen einige Tage gelinde digerirt. Die Kieselsäure, abfiltrirt, betrug 0,82, und enthielt nur 0,003 Gold, *so dafs auch hierdurch die Abwesenheit des Eisenoxyduls erwiesen ist.* Bei dieser Gelegenheit wurden auch die übrigen Bestandtheile nochmals ermittelt, und, mit Berechnung auf den ungeglühten Zustand, erhalten:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	38,76		20,14
Thonerde	20,36	9,51	14,41
Eisenoxyd	16,35	4,90	
Kalkerde	23,71	6,74	6,91
Talkerde	0,44	0,17	
Glühverlust	2,00		
	101,62		

Die Sauerstoffmengen von $\dot{R}$, $\dddot{R}$ und $\dddot{Si}$ sind hier = 1 : 2,08 : 2,92, d. h. = 1 : 2 : 3, also in vollkommenem Einklange mit den früheren.

Ob Kohlensäure in dem Epidot enthalten sey, wage ich nicht zu entscheiden, der geglühte enthält keine Spur derselben. Bemerkenswerth ist allerdings der Glühverlust von 2 Proc.; sollte er indessen auch wirklich aus Kohlensäure bestehen, so macht diefs 1,45 Sauerstoff, welche den der Kieselsäure auf 21,59 erhöhen, so dafs das Verhältnifs = 1 : 2,08 : 3,12 wird, mithin immer noch das alte bleibt.

Aus den vorstehenden Versuchen glaube ich mit Sicherheit den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs der untersuchte Epidot von Arendal kein Eisenoxydul enthält, und auch die bisherige Formel auf ihn vollkommen Anwendung findet.

Sollte es nicht möglich seyn, dafs das Eisenoxydul, welches Hermann in dem Arendaler Epidot gefunden hat, durch das heftige Glühen gebildet wurde, insofern wir wissen, dafs aus blofs Eisenoxyd haltenden Beschickungen stets Schlacken fallen, welche nur Eisenoxydulsilikat enthalten? Aus Mangel einer Gelegenheit, das Mineral sehr hohen Temperaturen auszusetzen, habe ich diese Frage bis jetzt nicht entscheiden können. Die nächste Aufgabe bleibt dann die Proportionen der Gruppen *C* und *D* zu bestätigen.

II. Orthit.

Die früheren Analysen dieses Minerals sind schon mehrfach zu deuten versucht worden. Insbesondere gab Scheerer nach seinen Versuchen den Ausdruck $3\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}$, als dem Orthit, Cerin und Allanit gemeinschaftlich zukommend, so dafs beim Orthit $\dddot{R}$ = Thonerde wäre. Das Eisen wurde also in den Orthiten stets als Oxydul angenommen, und es ist seltsam, dafs selbst Scheerer, dem wir sehr gute Analysen dieser Mineralien verdanken, auf den Oxydgehalt gar keine Rücksicht genommen hat. Diefs ist erst durch Hermann geschehen, welcher den krystallisirten Orthit von Miask (Ural-Orthit) genauer untersucht hat, der so häufig mit dem höchst seltenen Tschewkinit verwechselt wird, unter welchem Namen auch ich ihn erhielt. Nach Hermann variirt seyn spec. Gew. zwischen 3,4 und 3,6. Ich habe es = 3,647 gefunden. Im Folgenden ist die

die letzte Analyse Hermanns mit einer schon vor geraumer Zeit von mir angestellten verglichen, und sind in letzterer die relativen Mengen der Eisenoxyde aus 16,13 Proc. Oxyd nach jener berechnet:

	Hermann.		Sauerstoff.	R.
Kieselsäure	34,472		17,85	34,08
Thonerde	14,362	6,64	8,93	16,86
Eisenoxyd	7,665	2,29		7,35
Eisenoxydul	8,236	1,81	8,39	7,90
Ceroxydul	14,791	2,19		21,38
Lanthanoxyd	7,662	1,09		
Kalkerde	10,201	2,91		9,28
Talkerde	1,079	0,39		0,95
Wasser	1,560		1,38	1,32
	100,028		Kupferoxyd	0,13
				99,25

Ich habe in dem Orthit von Hitteröen, welchen ich durch die Güte Scheerers erhielt, die relative Menge beider Oxyde des Eisens bestimmt. Das spec. Gew. dieser Abänderung fand ich = 3,546.

a. 2,5 Grm. wurden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und mit Kupfer gekocht. Es lösten sich 0,157 desselben auf, entsprechend 0,19829 Eisenoxyd = 7,93 Proc.

b. 0,822 wurden ebenso zerlegt, Goldchlorid hinzugesetzt, und das Gemisch einige Tage verschlossen hingestellt. Das abfiltrirte Gemenge von Gold und Kieselsäure betrug 0,113, die letztere, welche nach der Behandlung mit verdünntem Königswasser zurückblieb, 0,052. Mithin 0,061 Gold, entsprechend 0,066325 Eisenoxydul = 8,07 Proc.

Wird Scheerers letzte Analyse [1]) hiernach corrigirt, so erhält man:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	33,81		17,56
Thonerde	13,04	6,09	8,54
Eisenoxyd	8,16	2,45	

1) Poggend. Ann Bd. 61. S. 636.

			Sauerstoff.
Eisenoxydul	8,30	1,84	
Ceroxydul	20,50	3,04 [1]	
Yttererde	1,45	0,29	8,58
Kalkerde	9,42	3,15	
Talkerde	0,38	0,15	
Kali	0,67	0,11	
Wasser	3,38		3,00
	99,11		

Bis auf den doppelt so grofsen Wassergehalt und die geringen Mengen Yttererde und Kali stimmt also der Orthit aus Norwegen mit dem vom Ural vollkommen überein, und sichtlich haben auch die Abänderungen von Stockholm (Thiergarten) und von Fillefjeld dieselbe Zusammensetzung.

Fragen wir nun nach der relativen Atomzahl der Bestandtheile, so ist das Sauerstoffverhältnifs:

im Orthit	von $\dot{R}$	: $\dddot{R}$	: $\dddot{Si}$	: $\dot{H}$
von Miask	= 1	: 1,06	: 2,13	: 0,16
von Hitteröen	= 1	: 1	2,05	: 0,35

Der wasserfreie Orthit hat also das Verhältnifs von 1 : 1 : 2, wie der Granat, ist mithin $= \dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{R} \dddot{Si}$. Die Menge des Wassers aber, obwohl variabel, doch anscheinend wesentlich, beträgt in dem sibirischen $\frac{1}{2}$, in dem norwegischen 1 Aequivalent; oder jener ist $2(\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{R} \dddot{Si}) + \dot{H}$;

dieser $\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{R} \dddot{Si} + \dot{H}$.

Epidot und Orthit haben also bei gleicher Form verschiedene Zusammensetzung; ihre Atomvolume müssen demnach gleich oder proportional seyn. Um diefs zu untersuchen, berechnet man das Atomgewicht des Epidots von Arendal nach der mitgetheilten Analyse, welche durch $\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + 2(\frac{2}{3} \ddot{Al} + \frac{1}{3} \ddot{Fe}) \dddot{Si}$ ausgedrückt wird, und findet es = 4309,53. Da das spec. Gew. dieser Abänderung = 3,4 ist, so ist ihr Atomvolum = 1268.

1) $\dot{Ce}$ = 675 gesetzt.

In dem Orthit vom Ural, welcher $2(\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{R} \dddot{Si}) + \dot{H}$ ist, sind die $6\dot{R} = 1{,}2\ \dot{Fe} + 2{,}4\ \dot{Ce}, \dot{La}$ [1]) $+ 2{,}4\ \dot{Ca}$; die $2\dddot{R}$ dagegen $= 1{,}5\ \dddot{Al} + 0{,}5\ \dddot{Fe}$. Hiernach ist sein Atg. = 6911,82.

Das spec. Gew. ist nach Hermann = 3,55, nach meiner Bestimmung 3,647; nach dem Mittel beider Zahlen wird das Atomvolum = 1921.

In dem Orthit von Hitteröen, $(\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{R} \dddot{Si}) + \dot{H}$ sind $3\dot{R} = 0{,}6\ \dot{Fe} + 1{,}2\ \dot{Ce} + 1{,}2\ \dot{Ca}$; $\dddot{R} = 0{,}7\ \dddot{Al} + 0{,}3\ \dddot{Fe}$; wonach das Atg. = 3513,72 wird. Das spec. Gewicht ist nach Scheerer = 3,373, nach mir = 3,546; aus dem Mittel das Atomvolum = 1017.

Diese drei Atomvolume stehen mithin in dem Verhältnifs von 1 : 1,5 : 0,8, oder vielleicht von 4 : 6 : 3, und aus dieser Proportionalität, glaube ich, läfst sich, wie in vielen andern Fällen, so auch hier, die gleiche Form von Epidot und Orthit erklären.

VIII. *Ueber den Zusammenhang des orientirten Flächenschillers mit der Lichtabsorption farbiger Krystalle; von W. Haidinger.*

(Aus dem zweiten Hefte der Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist immer ungemein anregend für weitere Forschung, häufig aber von dem gröfsten wissenschaftlichen Erfolge, Reihen von Eigenschaften, die an sich verschieden sind, doch mit einander durch verknüpfende Beobachtungen in Uebereinstimmung zu bringen. Einige wenige Thatsachen, die ich heute der hochverehrten Classe vorzulegen die Ehre

1) $= 1{,}6\ \dot{Ce} + 0{,}8\ \dot{La}$.

habe, sind die ersten, welche den orientirten Krystall-Flächenschiller mit dem positiven oder negativen Charakter der Axen doppeltbrechender Krystalle verbinden, wenn man für die Erscheinungen der Farben-Absorption an den letztern das von Babinet ausgesprochene Gesetz als Grundlage annimmt.

Bekanntlich hat dieser verdienstvolle Forscher für weitaus die Mehrzahl der von ihm untersuchten farbigen Krystalle, bei welchen sich ungleiche Absorptions-Verhältnisse zeigten, das folgende Gesetz der Vertheilung derselben gefunden:

1. In negativen Krystallen, das heifst in solchen, wo der Brechungs-Exponent des ordinären Strahles gröfser ist als der des extraordinären Strahles, wird der erstere bei seinem Durchgange mehr absorbirt als der letztere.

2. In positiven Krystallen, das heifst in solchen, wo der Brechungs-Exponent des ordinären Strahles kleiner ist als der des extraordinären Strahles, wird der letztere bei seinem Durchgange durch den Krystall mehr absorbirt als der erstere.

Mit einem Worte: der stärker gebrochene Strahl wird auch stärker absorbirt als der weniger gebrochene.

Negative Krystalle sind überhaupt häufiger als positive. Als Beispiel möge hier vor andern der Turmalin genannt werden. In der so leichten Untersuchung durch die dichroskopische Loupe erscheint bei senkrechter Axenstellung der Krystalle immer das obere Bild *O* dunkler als das untere Bild *E*. So bei Sapphir, Chlorit und andern. Quarz dagegen (im Rauchtopas), Rutil, Zinnstein, als positive Krystalle, zeigen das untere Bild *E* dunkler als das obere *O*.

Es giebt nichtsdestoweniger mehrere Krystall-Species, die sich dem Gesetze nicht fügen, wie Apatit, Beryll, Apophyllit, und die weitere Untersuchungen wünschenswerth machen, um auf den wahren Grund der Ausnahme zu kommen.

Bei den trichromatischen Körpern mit zwei optischen Axen wird freilich die Mittellinie als die Hauptaxe betrachtet, um

sie mit den beiden andern Elasticitäts-Axen zu vergleichen. Indessen fehlt es hier an der Durchführung noch mehr als bei den einaxigen, weil auch da die Lage und Geltung der Brechungs-Exponenten eine andere und schwierigere ist.

Demnach bleibt bei den ersten Wahrnehmungen an neuen Krystallen, zumal wenn sich unmittelbar zusammengehörige Verhältnisse kund geben, vor der Hand nichts übrig, als jenes Babinet'sche Gesetz der Vergleichung zum Grunde zu legen. Die Ausnahmen von demselben finden auch übrigens nur bei chromatischer Absorption statt, welche die eine Seite des Spectrums vor der andern angreift. Bei gleichfarbigen Krystallen sind begreiflich dergleichen Störungen nicht vorhanden.

Als ich die von Sir David Brewster angegebenen optischen Eigenschaften des von Schunck zuerst dargestellten [1]) chrysamminsauren Kali's [2]) zu untersuchen wünschte, leitete mein verehrter Freund, der k. k. Herr General-Probirer A. Löwe in seinem Laboratorio eine Arbeit über die merkwürdigen und mannigfaltigen organischen Säuren und ihre Verbindungen ein, denen das Aloëharz zum Grunde liegt. Herr Franz Hillebrand, Assistent an dem k. k. General-Münz-Probiramte, der die Operationen ausführte, stellte auch das chrysolepinsaure und das aloëtinsaure Kali dar.

Diese beiden Salze wurden in kleinen Krystallen erhalten, die selbst bräunlich, in gewissen Richtungen einen bläulichen Lichtschein zeigten. So weit es die Kleinheit derselben erlaubte, wurden sie untersucht und gaben folgende Resultate:

1. *Chrysolepinsaures Kali.* Form. Undeutliche, vierseitige, kurze, höchstens etwa 1½ Linie lange, fadenförmige Prismen. Zuweilen ein Flächenpaar viel breiter, und gegen beide Enden zu abnehmend, so daſs sich eine länglich-ovale

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 39. S. 1.

2) Poggendorff's Ann. 1846. Bd. 69. S. 552 *Phil. Mag. Ser. III. Vol.* 29. *p.* 331.

spitzige Gestalt derselben zeigt; letztere an den Spitzen oft fadenförmig verlängert.

Farbe, dunkelbraun; wenig durchscheinend. Die Prismen in vertikaler Stellung durch die dichroskopische Loupe untersucht, gaben das obere Bild *O* röthlichbraun und dunkler als das untere Bild *E*, welches gelblichbraun ist. Der ordinäre Strahl mehr absorbirt als der extraordinäre, der Charakter der optischen Axen, diese den Krystallaxen parallel genommen, nach Babinet's Gesetz negativ.

Glanz, schwach. Orientirter, dunkellasurblauer Flächenschiller, polarisirt in der Richtung der Hauptaxe. Man beobachtet in der Längenstellung Fig. 3 Taf. I. das obere Bild *O* mit hellem weifsem Glanze wenig bläulich, das untere glanzlos; in der Querstellung Fig. 4. Taf. I. dagegen ist das obere Bild zwar auch weifsglänzend, das untere aber ist von dem schönsten Lasurblau.

2. *Aloëtinsaures Kali.* Form. Höchst feine rhombische, bis drei Linien lange, nadelförmige Prismen. Nach Herrn Dr. Springer's Messung beträgt der Prismenwinkel 110° 50′. Die Flächen gleich breit. Farbe, hellbraun. Vollkommen durchsichtig. Durch die dichroskopische Loupe theilt sich die Farbe in ein oberes *O* dunkel honiggelb, und in ein unteres *E* weingelb. In etwas weniger dicken Krystallen ist *O* röthlichbraun und *E* citronengelb. Charakter der optischen Axe, dieser der Krystallaxe parallel genommen, nach Babinet's Gesetz negativ.

Glanz, stark; diamantartig. Orientirter dunkel-lasurblauer Flächenchiller, polarisirt in der Richtung der Hauptaxe. Die Beobachtungen genau wie bei den vorhergehenden Krystallen.

Wird eine kleine Menge dieser beiden Arten von Krystallen auf mattgeschliffenes Glas mit dem Polirstahl oder einem Messer fest aufpolirt, so besteht das zurückgeworfene Licht aus Weifs und Blau, in allen Richtungen polarisirt, ersteres aber in der Einfallsebene, letzteres senkrecht darauf, so dafs in jedem Azimuth die dichroskopische Loupe das obere Feld *O* weifs, das untere Feld *E* lasur-

blau zeigt. Die blaue Farbe des mehr dunkelfarbigen chrysolepinsauren Kali's ist lebhafter als die des aloëtinsauren.

Aus der Vergleichung der Eigenschaften folgt, dafs beide Species den ordinären Strahl stärker absorbiren als den extraordinären, beide also nach Babinet's Gesetz optisch zu den *negativen Krystallen* gehören. Aber für beide Species ist auch der Flächenschiller *in der Richtung der Hauptaxe* polarisirt. Stellt man sich die Intensität und den Polarisations-Zustand des durchgegangenen Lichtes *A* mit dem des zurückgeworfenen *B* combinirt vor, so erhält man folgendes Resultat:

A. *O* gleich der Intensität des aufserordentlichen Strahles, *weniger* dem durch stärkere Absorption abgängigen Theile desselben. *E* die Intensität des aufserordentlichen Strahls selbst.

A. *O* die halbe Intensität des zurückgeworfenen Lichtes überhaupt, *mehr* dem zurückgeworfenen Lasurblau des orientirten Flächenschillers. *E* die halbe Intensität des zurückgeworfenen Lichtes.

Es wird dabei vorausgesetzt, dafs die Richtung des Lichtstrahls senkrecht auf den Flächen der Krystalle stehe.

Man sieht, dafs während ein Theil ordinär polarisirten Lichtes im durchfallenden mehr absorbirten Strahle fehlt, gerade da ein Antheil Licht ebenfalls ordinär polarisirt zurückgeworfen wird, der bereits tiefer in den Krystall gelangt war, als das von der Oberfläche zurückgeworfene Licht.

3. *Krokonsaures Kupferoxyd.* Bei zwei Arten von Krystallen fand sich hier vollkommene Gleichheit der Erscheinungen und der vollkommensten Abhängigkeit der Absorptions-Verhältnisse und des Flächenschillers von einander, so dafs man vorbereitet seyn kann die Art des einen vorauszusagen — wie man so gerne den Ausdruck wählt — wenn die Art des andern bekannt ist.

Es war mir daher sehr erwünscht, unter den Angaben von schillernden Krystallen in Berzelius Lehrbuch An-

gaben für das krokonsaure Kupferoxyd [1]) zu finden, die ganz ähnliche Farben-Verhältnisse erwarten liefsen: „dunkelblauer metallischspiegelnder Glanz und bräunlich-orangefarbes durchgehendes Licht." Meinem verehrten Freunde Herrn Professor Schrötter bin ich nun für diese wirklich wunderbar schönen Krystalle verpflichtet, die er auf meine Bitte zusammensetzte. Auch die Krystallform derselben ist trefflich ausgebildet; eine Mittheilung darüber mag indessen einer andern Gelegenheit vorbehalten bleiben. Im Ganzen erinnert sie an gewisse Krystalle von Schwerspath oder von Anglesit (schwefelsaurem Blei), und in der Stellung mit dem schärferen Winkel des horizontalen der Theilbarkeit parallelen Prismas zu oberst gestellt, wurden sie in optischer Beziehung untersucht. Nach Herrn Dr. Springer's Messung beträgt dieser Winkel 72° 2'.

Farbe. Dem bloſsen Auge erscheint durch Rückstrahlung in jeder Richtung ein sehr lebhafter halbmetallischer bläulicher Glanz; durchsichtige dünne Blättchen sind hell gelblichbraun oder bräunlich-orange.

In der obigen Stellung auf der breiten rhombischen Diagonalfläche, durch die dichroskopische Loupe untersucht, ist das obere Bild *O* lichter, das untere *E* dunkler, von einer orangebraunen, dem Brookit ähnlichen Farbe. Der Charakter der optischen Axe nach dieser Differenz ist dem der obigen Kalisalze gerade entgegengesetzt, also positiv.

Aber auch der starke orientirte Flächenschiller von der schönsten lasurblauen Farbe hat eine entgegengesetzte Lage, indem er nicht in der Richtung der Hauptaxe, sondern senkrecht auf dieselbe polarisirt ist. In der Längenstellung Fig. 2 nämlich ist das obere Bild weiſs, das untere prächtig lasurblau; in der Querstellung Fig. 3 ist selbst das obere Bild diamantartig glänzend bläulich-weiſs, das untere aber glanzlos.

Das krokonsaure Kupferoxyd bildet also gleichfalls eine Bestätigung des Gesetzes, daſs *der orientirte Flächenschiller in seiner Polarisations-Richtung mit der Polarisations-*

1) Gmelin. Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 37. S. 55.

Richtung des mehr absorbirten Strahles doppeltbrechender Krystalle übereinstimmt.

4. *Platinsaures Ammoniak.* Unter den vielen interessanten Krystallen, die ich schon Hrn. Professor Redtenbacher verdanke, gab ich bereits in einer Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften am 26. Februar 1847 Nachricht [1]). Die Form der feinen nadelförmigen Krystalle war nicht zu erkennen; wohl aber Farbe und Flächenschiller. Die Prismen vertikal gestellt, und durch die dichroskopische Loupe untersucht, gaben das obere Bild *O* citronengelb, das untere *E* dunkler und zwar beinahe olivengrün. Es war also ein positiver Krystall, und man konnte den bereits in der Spiegelung bemerkbaren Flächenschiller in der Ebene senkrecht auf die Axe polarisirt erwarten. Diefs war auch wirklich der Fall in der Untersuchung mit der dichroskopischen Loupe. In der Längenstellung gab die Reflexion das weifse polarisirte Licht im oberen Bilde *O*; das andere Bild *E* war von dem schönsten gesättigten Lasurblau. In der Querstellung ist das obere Bild *O* stark diamantartig glänzend ins Bläulichgraue geneigt, das untere Bild *E* glanzlos. Bei der Durchsichtigkeit der Krystalle bemerkt man in dem *O* der Längenstellung und in dem *E* der Querstellung die gelbe Farbe im schönen Gegensatze der blauen Zurückstrahlung.

Aber bei diesen Species ist das untere durch Transparenz gewonnene Bild schon etwas grünlich; bei den reflektirten Glanzerscheinungen bemerkt man auch, dafs in der Längenstellung das Blau beinahe senkrechter Incidenz rein, nur mit dem Weifs gemengt, welches der Polarisation entging, oder etwa lavendelblau, unter dem Polarisations-Winkel hoch lasurblau, sich bei noch gröfserem Einfallswinkel in röthliche Töne, namentlich in ein zartes Rosenroth, verläuft.

Die vorhergehenden Krystalle besitzen sämmtlich gelbe Farben, zum Theile sehr dunkel, so dafs sie braun erscheinen. Die complementären Töne sind daher blau, die

1) Berichte. Bd. 2. S. 199. (Ann. Bd. 71. S. 321.)

Erscheinung überhaupt in Bezug auf Farben so einfach als möglich. Ich erhielt in der Reihe meiner Beobachtungen auch mehrere Resultate von abweichenden Farben-Zusammenstellungen, die selbst durch das ganze Spectrum hindurch reichen, aber wenn sich auch im Allgemeinen jetzt schon behaupten läſst, daſs der Ton des Flächenschillers und der des durchfallenden Lichtes gegen einander complementär sind, so wünschte ich doch mehrere Beobachtungen zu sammeln, bevor ich sie in gröſserer Ausführlichkeit der hochverehrten Classe vorzulegen wagen kann. Vieles davon, wie sich die hochverehrte Classe hier selbst überzeugt hat, wurde nur an mikroskopischen Krystallen sicher gestellt. Wie schön wäre es, wenn dem Naturforscher gröſsere gut ausgebildete Krystalle zugänglich wären. Für den Chemiker können Arbeiten, die sich auf die Hervorbringung derselben beziehen, beinahe als Luxus betrachtet werden, nicht so für den Physiker, für den Mineralogen. Gewiſs würden Bemühungen in dieser Beziehung reichlich durch den Erfolg belohnt werden. Man ist noch nicht gewohnt den vielartigen Erzeugnissen chemischer Laboratorien um ihrer selbst willen Plätze in Museen anzuweisen. Höchstens werden sie, ihrer Anwendung wegen, etwa als Beitrag zu den Artikeln der Waarenkunde aufbewahrt. Eben so wenig erscheinen sie aber auch noch in Systemen geordnet, die sich auf die Krystall-Individuen selbst beziehen. Ich darf den Wunsch nicht unterdrücken, es möge die hochverehrte Classe auch diesem Gegenstande einst ihre freundliche Aufmerksamkeit weihen.

IX. *Ueber den Pleochroismus des oxalsauren Chromoxydkali's; von W. Haidinger.*

(Aus dem dritten Hefte der Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Seit längerer Zeit mit Untersuchungen von Krystallen in Beziehung auf ihre chromatische Lichtabsorption beschäftigt, drängte sich mir der Gedanke auf, dafs es möglich seyn müfste, gewissen Gesetzen des Vorkommen der natürlichen Farben auf die Spur zu kommen, wenn es gelänge, die Farben gewisser einfacher Körper und ihre ersten Verbindungen unter verschiedenen Verhältnissen zu verfolgen. Längst hatte ich gewünscht, das von W. Gregory entdeckte blaue Doppelsalz von oxalsaurem Chromoxyd und oxalsaurem Kali ($3\dot{K}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{C}}r\,\dddot{C}^{3} + 6\dot{H}$) bei der von anderen Chromsalzen so verschiedenen blauen Farhe zu untersuchen. Noch viel lebhafter wurde mein Wunsch, als sich an den Krystallen des uralischen Chrysoberylls, v. Wörth's Alexandrit, der glänzende Trichroismus herausgestellt hatte[1]), und zwar mit Farben, die auch bei andern Chromverbindungen ganz eigenthümliche Erscheinungen erwarten liefsen. Eine der Farben des Alexandrits stimmte aber ganz mit der Farbe der Auflösungen von Chromalaun oder Chromchlorür in der Eigenschaft überein, dafs sie in dünnen Lagen seladongrün, in dicken Lagen colombinroth ist, und auf diese Art selbst durchsichtige Mittel von derjenigen Classe hervorbringt, welche Herschel[2]) *dichromatische* genannt hat. Es finden nämlich bei dergleichen Mitteln zwei Maxima des Lichtdurchgangs statt, wie bei den blauen Kobaltgläsern. Auch jene Chromlösungen, wenn man durch sie hindurch etwa das durch ein Prisma hervorgebrachte Bild einer

1) Ueber den Pleochroismus des Chrysoberylls. Berichte über die Mittheilungen u. s. w., Bd. 2, S. 440.

2) Vom Licht. Uebersetzt von Schmidt. S. 251.

Lichtlinie betrachtet, zeigen sehr schön abgesondert ein grünes und ein rothes Bild. Ich hatte später mehrfach Gelegenheit, Hrn. Dr. Schneider, Assistenten des chemischen Lehrfaches an der k. k. Universität, für die freundliche Mittheilung interessanter Krystalle dankbar zu seyn. Auch Gregory's Chromoxydsalze verdanke ich seiner zuvorkommenden Gefälligkeit.

Ueber das Salz selbst und verwandte Verbindungen sind chemische Untersuchungen mehrfältig angestellt worden, von Gregory, Graham, Mitscherlich, Croft, Berlin, Malaguti, Warrington, Bussy [1]). Dabei findet sich als Farbe des oxalsauren Chromoxydkalis angegeben: „Die Krystalle sind schwarz und glänzend, aber an dünnen Kanten sind sie im Durchsehen blau" [2]). Als ich ganz feine, nadelförmige Krystalle, die in gewöhnlichem Lichte schön dunkelblau erscheinen, durch die dichroskopische Loupe untersuchte, zeigte sich ein aufserordentlich schöner Gegensatz der zwei im ordinären und extraordinären Bilde erscheinenden Farben. Bei senkrechter Stellung der Prismen war das obere ordinäre Bild *grün*, das untere extraordinäre *blau*, und zwar das Blau des unteren etwas heller, als das Grün des oberen, so dafs der Gesammteindruck im gewöhnlichen Lichte auch blau hervorbringen mufs.

Die regelmäfsigen Formen des Salzes gehören in das augitische Krystallsystem. Da sich bei so vielen anderen Krystallspecies schon drei verschiedene Farbentöne nach den drei Elasticitätsaxen orientirt gefunden hatten, so mufste auch hier die Untersuchung darauf fortgeführt werden, was auch gelang, obwohl bei der geringen Durchsichtigkeit die Töne sich nur unter besonders günstigen Umständen wahrnehmen liefsen. Berzelius hat folgende Beschreibung: „Die Krystalle werden gewöhnlich grofs und regelmäfsig, rhombische Prismen mit zweiseitiger Zuspitzung bildend. Die

1) Berzelius, Lehrbuch 5. Aufl. 3. Bd. S. 1087. L. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl. 1848. S. 840.

2) S. 1088.

stumpfen Kanten des Prisma's sind zuweilen durch Flächen ersetzt, wodurch das Prisma sechsseitig wird“.

Ich beobachtete die in der Skizze Fig. 5. Taf. I. dargestellte Form, bestehend aus der geneigten Basis P, dem Längsprisma d und dem der Axe parallelen Prisma M, mit der Bezeichnung

$$0(P) \,.\, \overline{D}(d) \,.\, \infty A(M) \,.\, \infty \overline{D}(r).$$

Annähernde Messungen gaben die Winkel:

d gegen d (über P) = 140°
M gegen M = 70°
0 gegen die vordere
scharfe Kante $M\,M$ = 110°

Die Flächen P und d sind gut gebildet und ziemlich eben, die Flächen M aber sind immer etwas uneben, mehrere Krystalle in wenig verschiedener zum Theile divergirender Stellung zusammengehäuft, so dafs die Messungen mit bessern Krystallen wiederholt werden sollten. Die Krystalle waren bis einen halben Zoll lang, bei einem Durchmesser von einer Linie, aber die am besten ausgebildeten viel kleiner.

Es zeigten sich nun die Farbentöne durch die dichroskopische Loupe, wie folgt:

<table>
<tr><td>1 Normale</td><td rowspan="2">Grün</td><td rowspan="2">zwischen seladongrün und lauchgrün, in das Violette ziehend</td><td>wenig mehr violetgrau</td><td>dunkelster</td><td rowspan="3">Ton.</td></tr>
<tr><td>2 Queraxe</td><td>wenig mehr gelbl. grün</td><td>mittlerer</td></tr>
<tr><td>3 Axe</td><td colspan="3">Berlinerblau . . . .</td><td>hellster</td></tr>
</table>

Die Prismen sind oft zwischen zwei Flächen von M ganz dünn, man kann dann zuweilen leicht die geringe Differenz zwischen den zwei grünen Tönen wahrnehmen. Auf quer nach der Axe abgesprengten Schiefern gelingt es wegen der Dunkelheit der Farben nicht. Wenn man dagegen eine Auflösung des Salzes in den gewöhnlichen Cylinder-Probegläsern der langsamen Abdampfung überläfst, so setzen sich manchmal so dünne Blättchen gerade auf die Fläche P aufkrystallisirt an, dafs man gute Beobachtungen erhält.

Durch die Sonne erleuchtet, wenn man das Sonnenbild durch eine der Axe von *M* parallele Kante, wie durch ein Prisma betrachtet, ist das obere Bild nur an den äufsersten dünnsten Stellen grün, an den dickeren Stellen ist es colombinroth, wie der schönste Granat. Bei Kerzenlicht ist das obere Bild bei jeder Dicke roth, das ganze Salz ist röthlichviolet. Das untere blaue Bild behält in jeder Art von diesen Beleuchtungen seine schöne Farbe. Der Unschied der Durchsichtigkeit zwischen dem Roth und dem Blau bei Kerzenlicht ist nicht so grofs als der zwischen dem Grün und dem Blau bei dem gewöhnlichen Tageslichte.

In Gmelin's Handbuch findet sich folgende Angabe: „Die Krystalle lassen nicht den mittleren Theil des rothen Strahls des Spectrums hindurchgehen. Brewster".

Nach Bussy und Berlin ist das Pulver der Krystalle grün, ein einfarbiger dunkelblauer Körper könnte kein anderes als auch ein blaues Pulver haben; aber das Pulver dieses Salzes ist wirklich grün. Es geschieht hier, da die Krystalle pleochromatisch sind, nichts anderes, als dafs durch das Pulvern sämmtliche Farbentöne heller werden. Der blaue als der durchsichtigere verschwindet ganz, sowie man viele blaue Krystalle hat, die ein weifses Pulver geben, aber der grüne Ton ist viel dunkler, er bleibt daher auch in dem Pulver übrig. Bei Kerzenlicht betrachtet, ist aber das Pulver nicht mehr grün, sondern röthlichgrau.

Die Farbe der Auflösung ist nach den verschiedenen Sättigungsgraden von einem blassen Seladongrün bis zum dunkelsten Colombinroth. Sie zeigt sehr deutlich die Erscheinung der einfarbigen Ringe, die zuerst von Löwe[1]) beobachtet wurden, und zwar gerade in der Uebergangsfarbe von Grün zu Violett erscheinen deutliche violette Ringe im grünen Grunde. Gesättigte Tropfen der Auflösung, wie diefs bereits beschrieben worden ist, erstarren amorph wie Gummi, wenn man sie z. B. $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Linie grofs auf eine Glasplatte bringt. Ihre Farbe ist genau die dichromatische,

1) Berichte u. s. w. Bd. 2. S. 77. (Ann. Bd. 70. S. 403.)

um mit Herschel zu sprechen, der Auflösung. Später tritt in denselben schon erstarrten Körpern eine Krystallbewegung ein, und sie ordnen sich entweder in aus einem oder wenigen Punkten auslaufenden Krystallfasern an, oder es zieht sich auch wohl Alles auf einen einzigen Krystall zusammen. Zuweilen zerspringen die gummiähnlich erstarrten Massen, und lösen sich leicht vom Glase ab.

Gerne hätte ich noch mehrere analoge Verbindungen untersucht, auch habe ich deswegen zum Theil die Bekanntmachung dieser an sich so schönen Erscheinung an dem Gregory'schen Salze verschoben, aber der Krystallograph, der Physiker mufs sich der Hand des Chemikers bedienen, der selbst wieder lieber andere Wege verfolgt, als die deren Zweck blofs die Hervorbringung in chemischer Beziehung schon bekannter Krystalle wäre.

X. *Ein gemeinschaftliches Vorkommen von Augit und Hornblende; mitgetheilt von Dr. F. Sandberger zu Wiesbaden.*

Durch die geistreichen Arbeiten von G. Rose (diese Annalen Bd. 20, S. 322. Bd. 27, S. 79. Bd. 31, S. 619) wurden zuerst Beziehungen zwischen Pyroxen- und Amphibolsubstanz nachgewiesen und die Thatsache constatirt, dafs an gewissen, in Porphyr eingewachsenen Krystallen, die äufsere Form dem einen, das Gefüge dem andern der beiden Mineralien angehöre, somit eine nahe Verwandtschaft zwischen beiden stattfinden müsse. Das Interesse an diesem Gegenstande wurde durch die weitere Entdeckung noch erhöht, dafs gewisse Amphibolvarietäten beim Schmelzen in der Form des Augits erscheinen.

Da eine Zersetzung des Minerals während des Schmelzprocesses nicht wohl anzunehmen ist, so kann man an der

chemischen Identität der beiden Körper wohl kaum zweifeln, und es ist wahrscheinlich, dafs die Verschiedenheit der Temperatur beim Krystallisiren allein die Ursache sey, weshalb die chemische Verbindung in dieser oder jener Form auftritt. Hiermit schien auch der Umstand in Verbindung zu stehen, dafs selten oder nie die beiden Substanzen selbstständig nebeneinander, sey es als constituirende oder als zufällige Bestandtheile von Gesteinen nebeneinander vorkommen. Es mag daher vielleicht von Interesse seyn, einen Fall zu beschreiben, in welchem das Gegentheil der letztangegebenen Thatsache stattfindet.

Zwischen den Dörfern Schöneberg und Härtlingen auf dem Westerwalde findet sich, von einem Bimssteintuff überlagert, auf die Erstreckung von etwa $\frac{1}{2}$ Meile, ein ausgezeichneter porphyrartiger Basalt, der Krystalle jener beiden Substanzen nebeneinander in Menge enthält.

Bei der allmäligen Verwitterung, welche von der Bildung von Zeolithen, namentlich Chabasit, begleitet ist, lokkert sich die Masse so auf, dafs die Krystalle unversehrt herausgenommen werden können.

Sie machen den Zersetzungsprocefs kaum mit, indem sich nur hier und da die Hornblende in ein bräunliches speckartiges Mineral umgewandelt zeigt; in der Regel bleiben sie vollkommen frisch.

Die Menge der eingewachsenen Krystalle von Augit und Hornblende ist vollkommen gleich grofs, sie sind ganz scharf von einander geschieden, und niemals ist mir eine Erscheinung vorgekommen, wie sie an den Uraliten stattfindet.

Auch äufserlich ist die Farbe, die Krystallform so vollständig anders bei der einen Substanz, als bei der andern, dafs an eine nähere Beziehung nicht gedacht werden kann.

Diefs wird sich aus der Beschreibung beider ergeben.

1. *Krystalle des Augits.* Sie gehören nach der Glokker'schen Bezeichnungsweise sämmtlich der Form:

$$O. \quad \infty O. \quad \infty O \infty. \quad (\infty O \infty)$$

mit schwacher Andeutung der Fläche $O \infty$ an, wovon sich auch Zwillinge mit gemeinschaftlicher Fläche $\infty O \infty$ finden

Kan-

Kanten und Ecken sind bei ihnen ungemein scharf, Durchgänge kaum bemerkbar, die Farbe schwarz, der Glanz sehr gering.

2. *Krystalle der Hornblende.* Die Krystallform ist bei den am besten ausgebildeten die gewöhnliche:

$$\infty O.\ 0O.\ (\infty O \infty)\ O',$$

die Kanten und Ecken sind aber meist sehr abgerundet, namentlich bei den Endflächen in dem Grade, dafs sie wie geflossen erscheinen. Glanz und Durchgänge sind ausgezeichnet vorhanden, so dafs es schwer hält, unversehrte Krystalle zu erhalten.

Ob hier eine successive Ausscheidung der beiden so nahe verwandten Substanzen stattgefunden habe, eine Annahme, die durch den so ganz verschiedenen äufseren Habitus der Krystalle unterstützt werden würde, wage ich nicht zu entscheiden, sondern überlasse diefs gern dem Urtheil von Männern, welchen ein reicheres Material für derartige Untersuchungen zu Gebote steht; nur die Thatsache selbst glaubte ich im Interesse der Wissenschaft veröffentlichen zu müssen und hoffe im Stande zu seyn, später Analysen der beiden Substanzen mittheilen zu können.

XI. *Analyse eines an Kohle und kohlensaurem Eisenoxydul reichhaltigen Schiefers aus einem Steinkohlenlager bei Bochum; von L. Ch. Hefs.*

Dieser Schiefer besitzt eine vollkommen schwarze Farbe; hat jedoch ein mattes nicht glänzendes Ansehen, wie die Steinkohle, und hin und wieder zeigt derselbe weifse Punkte.

Er ist dicht und fest, so dafs er sich nicht sehr leicht zerschlagen läfst; doch einmal in kleine Stückchen zerschlagen, läfst er sich ziemlich leicht und fein zerreiben und pulverisiren.

Erhitzt entwickeln sich aus demselben Wasserdämpfe und ein schwacher bituminöser Geruch, so daſs bituminöse Bestandtheile nur als Spuren vorhanden sind; vor dem Löthrohr auf Kohle liefert er ein rothbraunes Pulver.

Kochend mit destillirtem Wasser behandelt, tritt er an dasselbe nur Spuren von Kalkerde und Schwefelsäure ab, so daſs etwas Gyps vorhanden ist.

Beim Kochen des gepulverten Schiefers mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich allmälig und anhaltend ein geruchloses Gas, welches sich als Kohlensäure erweist, da Kalkwasser stark davon getrübt wird.

Wird der gepulverte Schiefer sehr anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure, unter bisweiligem Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gekocht, und hierauf der schwarze kohlige Rückstand mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen und getrocknet, so verbrennt derselbe auf einem Platinblech vollständig unter Zurücklassung eines sehr unbedeutenden graulich weiſsen Rückstandes, welcher sich als Kieselsäure erweist, da er vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron behandelt, eine farblose Perle bildet und sich in einer Perle von Phosphorsalz nicht löst.

Die schon erwähnte, mit Chlorwasserstoffsäure, durch Zusatz von etwas Salpetersäure, bewirkte Lösung, besitzt ein bräunlich gelbes Ansehen. Mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert sie einen weiſsen Niederschlag, der jedoch nicht bloſs ausgeschiedener Schwefel ist, sondern sehr geringe Spuren von Kupfer enthält; da er, auf einem Platinblech erhitzt, eine Spur eines schwarzen Rückstandes hinterläſst, welcher eine Phosphorsalzperle in der äuſsern Löthrohrflamme grün färbt, die mit etwas metallischem Zinn versetzt, rothbraun wird.

Mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelammonium im Ueberschuſs behandelt, liefert die von dem durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit einen reichlichen schwarzen Niederschlag. Dieser Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und erweist sich bei seiner weiteren Untersuchung

zusammengesetzt aus Thonerde, Eisen und Spuren von Mangan.

Die von dem aus Eisen u. s. w. bestehenden schwarzen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit liefert auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag, der sich bei der weiteren Untersuchung als Kalkerde zu erkennen giebt, indem nämlich seine Lösung in Chlorwasserstoffsäure mit Gypswasser versetzt durchaus ohne Veränderung bleibt.

Ein Theil der Flüssigkeit, die von dem durch kohlensaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, giebt, mit phosphorsaurem Natron versetzt, einen körnig krystallinischen Niederschlag, welcher das Vorhandenseyn der Magnesia beweist. Der andere Theil der Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und erhitzt, bis die ammoniakalischen Salze verjagt sind. Der Rückstand wird hierauf wieder in Wasser gelöst, mit Barytwasser im Ueberschuſs versetzt, filtrirt, das Filtrat so lange mit kohlensaurem und etwas reinem Ammoniak versetzt, als ein Niederschlag entsteht, wieder filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft und geglüht, wobei aber nur eine Spur eines unwesentlichen Rückstandes bleibt, was die Abwesenheit von Alkalien beweiſst.

Auſser der aufgefundenen Kieselsäure, Kohlensäure und geringen Spur Schwefelsäure wurden Säuren weiter nicht gefunden.

Demnach enthält dieser Schiefer: Eisen, Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Spuren von Kupfer und Mangan, Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Wasser und Kohle.

Diese Bestandtheile wurden, mit Ausnahme der Spuren von Kupfer und Mangan, welche unberücksichtigt blieben, folgendermaſsen quantitativ bestimmt:

2,708 des fein pulverisirten Schiefers wurden in einem lose bedeckten Tiegel so lange gelinde erhitzt, bis sie am Gewichte nichts mehr verloren; der Verlust ergab 0,64, was 23,63 Proc. an Kohlensäure und Wasser entspricht.

Bei Luftzutritt wurde nun der Tiegel abermals so lange geglüht, bis sich das Gewicht desselben gleich blieb, und

das resultirende dunkelrothbraune Pulver sich nicht mehr veränderte. Hierbei erlitt der Tiegel abermals einen Verlust von 0,575, was 21,27 Proc. Kohle entspricht.

Der im Tiegel befindliche Rückstand wurde hierauf mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron geglüht, die geglühte Masse mit Wasser ausgekocht, während des Kochens noch eine Portion Aetznatron zugesetzt, hierauf mit Wasser verdünnt, und die Flüssigkeit von dem braunrothen Rückstande abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder gleichmäfsig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, in Wasser gelöst und die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt. Diese betrug nach dem Trocknen und Glühen 0,028, was 1,03 Proc. Kieselsäure entspricht.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und die dadurch gefällte Thonerde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht; sie betrug nach dem Glühen 0,18, was 6,64 Proc. Thonerde entspricht.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhitzt und mit etwas Chlorbariumlösung versetzt; die dadurch erhaltene schwefelsaure Baryterde betrug 0,014, was 0,17 Proc. Schwefelsäure entspricht.

Der oben erwähnte auf dem Filter gebliebene braunrothe Rückstand, welcher das Eisenoxyd, die Kalkerde und die Magnesia enthielt, wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit von dem gefällten Eisenoxyd abfiltrirt, dieses ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es betrug 1,331, was 49,15 Proc. Eisenoxyd entspricht.

Aus der von dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt. Die gefällte oxalsaure Kalkerde wurde nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen so lange gelinde geglüht, bis sich das Gewicht des Tiegels gleich blieb. Die dadurch erhaltene kohlensaure Kalk-

erde betrug 0,04, was 0,98 Procent reiner Kalkerde entspricht.

In der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde endlich die Magnesia bestimmt, indem sie durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen wurde. Der dadurch erhaltene Niederschlag gab nach dem Auswaschen und Glühen 0,055 pyrophosphorsaure Magnesia, welche 1,16 Proc. reiner Magnesia entsprechen.

Die quantitative Ermittelung der Bestandtheile des Schiefers, giebt hiernach, in Procenten ausgedrückt, folgendes Resultat:

Kohlensäure und Wasser	23,63	Proc.
Kohle	21,27	„
Kieselsäure	1,03	„
Thonerde	6,64	„
Schwefelsäure	0,17	„
Eisenoxyd	49,15	„
Kalkerde	0,98	„
Magnesia	1,16	„
	105,03.	

woraus ein Ueberschufs von 5,03 hervorgeht.

Dieser Umstand veranlafste eine weitere Untersuchung und zwar auf die Oxydationsgrade des vorhandenen Eisens, wozu die Probe von Fuchs vermittelst metallischen Kupfers gewählt wurde.

2,517 des fein zerriebenen Schiefers wurden in einem kleinen Glaskolben auf die gewöhnliche Weise mit Chlorwasserstoffsäure und einem blanken Kupfer-Streifen von dem Gewichte = 1,148 eine halbe Stunde hindurch gekocht; der Gewichtsverlust des Kupfers betrug alsdann 0,019, was einem Gehalte an Eisenoxyd von 0,94 Proc. enspricht.

Von den gefundenen 49,15 Proc. Eisenoxyd sind also 0,94 in Abzug zu bringen und die bleibenden 48,21 Proc. auf Eisenoxydul zu berechnen, welche alsdann 43,39 Proc. Eisenoxydul entsprechen.

Die oben in Ansatz gebrachten 23,63 Proc. Kohlensäure

und Wasser wurden nun, behufs der Bestimmung der Kohlensäure, auch noch einer weiteren Zergliederung unterworfen, wozu ich nur eine Methode wählte, die sich den mir zu Gebote stehenden Utensilien gerade am besten anpafste. Ich kochte nämlich in einem kleinen Kolben 2,5 des fein pulverisirten Schiefers mit verdünnter Schwefelsäure, und leitete die sich entwickelnden Gase und Dämpfe in eine in einem gut verkorkten Glase befindliche Mischung von Chlorbarium und Ammoniak-Flüssigkeit. Die dadurch erhaltene kohlensaure Baryterde wurde wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Sie betrug 1,32, was 18,98 Proc. Kohlensäure entspricht.

Die Basen, welche als kohlensaure Verbindungen in dem Schiefer vorhanden seyn können, nehmen insgesammt 18,67 Proc. Kohlensäure in Anspruch. Es erfordern nämlich die gefundenen 43,39 Proc. Eisenoxydul 16,76 Proc. Kohlensäure, um kohlensaures Eisenoxydul zu bilden.

Die gefundenen 1,16 Magnesia nehmen 1,24 Kohlensäure in Anspruch, um kohlensaure Magnesia zu bilden.

Von den gefundenen 0,98 Proc. Kalkerde kommen 0,12 auf die gefundenen 0,17 Schwefelsäure, womit sie 0,29 schwefelsaure Kalkerde bilden. (Es wurde in der wäfsrigen Lösung keine Magnesia, wohl aber diese geringe Menge Gyps gefunden, und ist demnach die Schwefelsäure an Kalkerde gebunden.) Es bleiben also noch 0,86 Kalkerde übrig, welche 0,67 Kohlensäure in Anspruch nehmen.

Mithin ist, da die Basen nur 18,67 Proc. Kohlensäure in Anspruch nehmen, ein Ueberschufs von 0,31 gefunden worden; denn 18,98 — 18,67 = 0,31. Dieser Ueberschufs ist daraus erklärbar, dafs während der Operation durch den Einflufs der Kohlensäure der atmosphärischen Luft, selbst bei genauer Beachtung aller Vorsichtsmaafsregeln, in dem Gemische von Chlorbariumlösung und Aetzammoniak sich doch immer etwas überschüssige kohlensaure Baryterde erzeugt.

Werden nun von den bereits in Rechnung gebrachten 23,63 Proc. Kohlensäure und Wasser 18,67 Proc. Kohlen-

säure abgezogen, so verbleiben für Wasser allein nur noch 4,96 Proc., welche der wirkliche Wassergehalt des Schiefers sind. Die wahre Zusammensetzung des Schiefers wäre daher folgende:

Thonerde	6,64	Proc.				
Eisenoxyd	0,94	„				
Eisenoxydul	43,39	„	=	60,15	Proc.	$\dot{Fe}\ddot{C}$.
Kalkerde	0,98	„	=	1,53	„	$\dot{Ca}\ddot{C}$.
Magnesia	1,16	„	=	2,40	„	$\dot{Mg}\ddot{C}$.
Schwefelsäure	0,17	„	=	0,29	„	$\dot{Ca}\dddot{S}$.
Kieselsäure	1,03	„				
Kohlensäure	18,67	„				
Kohle	21,27	„				
Wasser	4,96	„				
	99,21					
Verlust	0,79					
	100,00.					

XII. *Versuche über die Abänderungen, welche die mechanischen Agentien der Wärmeleitungsfähigkeit homogener Körper einprägen; von Herrn N. de Senarmont.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIII. p.* 257.)

Die Gesetze der Fortpflanzung des Lichts in krystallisirten Mitteln hängen ab von deren innerer Constitution, die ringsum jeden Punkt, was für einen Ort derselbe auch in der Masse einnehmen möge, nach der betrachteten Richtung eine andere, nach einer und derselben Richtung aber eine constante ist. In den homogenen Mitteln von gezwungenem Molecular-Gleichgewicht, in comprimirtem oder gehärtetem Glase z. B., hängen dagegen diese Gesetze nicht blofs ab von der innern Constitution, die zuweilen ringsum

einem selben Punkt nach der betrachteten Richtung verschieden seyn kann, sondern hauptsächlich davon, daſs diese Constitution für eine selbe Richtung wesentlich verschieden ist, je nach der Lage, die dieser Punkt in der ganzen Masse einnimmt. Diese doppelte Verschiedenheit ist zugleich verknüpft mit den äuſseren Kräften, welche die ursprüngliche Homogenität des Mittels abändern, und mit der Gestalt der äuſsern Fläche, welche das Mittel begränzt.

Ich habe bereits zu zeigen gesucht, daſs Wärme und Licht hinsichtlich der Gesetze ihrer Fortpflanzung in krystallisirten Mitteln die gröſste Analogie darbieten [1]). Die folgenden Versuche werden nachweisen, daſs die Fortpflanzung beider in homogenen Mitteln durch äuſsere mechanische Agentien in einer ähnlichen Weise abgeändert wird.

Versuche mit comprimirten homogenen Mitteln. — Ich operirte mit Platten von Tafelglas (*glace*), Flintglas und Porzellan. Alle waren quadratisch, hielten 25 Mllm. in Seite, 6, 7 bis 8 in Dicke, waren auf der Oberfläche geschliffen und in der Mitte durchbohrt. Diese Platten spannte ich in einen sehr starken Schraubstock mit parallelen Backen, nachdem auf ihre Ränder Bleifolie gelegt worden. So können sie, ohne zu zerbrechen, sehr stark zusammengedrückt werden. Die zu optischen Versuchen dienenden Pressen mit convexen Backen drücken die Platten nur in einer centralen Richtung, und daher springen diese entweder von selbst oder bei erster Erwärmung, bevor dieselbe sich hinreichend ausgebreitet hat, um die Unterschiede der Leitungsfähigkeit sichtbar zu machen. Ungeachtet aller Vorsicht bringt dennoch die Wärme ein Reiſsen und selbst gänzliches Zerspringen des Flint- und Tafelglases hervor; besser widersteht das Porzellan, allein wegen seiner Weiſse und Undurchsichtigkeit sind auf ihm die von dem geschmolzenen Wachs gezeichneten Curven viel weniger sichtbar.

Die sonach in einen Parallel-Schraubstock eingespannten Platten entwickeln im polarisirten Lichte sehr lebhafte Farben, viel gleichförmigere als in den gewöhnlichen Pres-

1) Ann. Bd. 74. S. 190. Bd. 75. S. 50 u. 482.

sen mit convexen Backen. Nur sehr dicht an den freien Rändern der Platte, im centralen Loch und an den Ecken ändern sich die Farben ein wenig. So konnte ich in den Tafelglasplatten Farben hervorbringen, die mir das Blau, das Grün, das Gelb und das Roth dritter Ordnung zu seyn schienen.

Zunächst untersuchte ich die Platten in ihrem natürlichen Zustand, und versicherte mich, dafs die Curven beinahe kreisrund waren; darauf comprimirte ich sie, nachdem sie mit Wachs überzogen worden, rieb den Silberstift sanft in das centrale Loch ein, und stellte nun den Versuch in gewöhnlicher Weise an. Allemal, wenn es thunlich war, wiederholte ich den Versuch wenigstens zwei Mal mit derselben Platte bei Compression in entgegengesetztem Sinn.

Die durch das geschmolzene Wachs gezeichneten Curven erwiesen sich stets als länglich, mit ihrer kleinen Axe immer parallel dem Sinn der Compression. Meistens schien ihre Ellipticität fast regelmäfsig, doch weniger als bei den Krystallen.

Zuvörderst fand ich mittelst einer gewöhnlichen optischen Presse und durch 19 Mal wiederholte Versuche mit 11 verschiedenen Platten das Durchmesserverhältnifs

beim Porzellan zwischen 1,007 und 1,011,
„ Tafelglas „ 1,009 und 1,010.

Trotz der Mängel der Zusammendrückung war doch die Wirkung derselben niemals durch Unregelmäfsigkeiten des Versuchs verdeckt.

Mittelst des Parallel-Schraubstocks beobachtete ich in 27 verschiedenen Versuchen das Durchmesserverhältnifs

beim Porzellan zwischen 1,031 und 1,098,
„ Tafelglas „ 1,048 und 1,072,
„ Flintglas „ 1,058 und 1,061.

Die Ellipticität war übrigens schon ohne alle Messung sichtlich.

Obwohl diese Versuche zahlreich und durch ihre Uebereinstimmung entscheidend waren, so suchte ich sie doch noch durch einige mit Quarz angestellte zu bestätigen.

Die angewandte Platte war ein Quadrat von 25 Mllm. Seite und 2,5 Mllm. dick; eine ihrer Seiten und ihre beiden Flächen waren der Symmetrie-Axe des Krystalls parallel. Im natürlichen Zustand sind die isothermen Curven bekanntlich Ellipsen, deren grofse Axe dieser Symmetrie-Axe parallel liegt und deren Hauptdurchmesser im Verhältnifs 131 : 100 stehen. Diese Zahl bestätigte sich aufs Neue.

War die Compression winkelrecht auf der Symmetrie-Axe, so verlängerten sich die isothermen Ellipsen und ihr Durchmesserverhältnifs wurde 1,38. War dagegen die Compression parallel der Symmetrie-Axe, so verkürzten sich die Ellipsen und das Durchmesserverhältnifs sank auf 1,24.

Sicher würden die Wirkungen der künstlichen Ursache, welche die natürlichen Eigenschaften der Quarzplatte bald erhöhte, bald schwächte, noch mehr hervorgetreten seyn, wenn die Dicke der Platte eine stärkere Zusammendrückung erlaubt hätte.

Versuche mit dilatirten Mitteln. — Es ist fast unmöglich eine für diese Versuche hinreichend starke Dilatation anders zu erlangen als dadurch, dafs man eine Platte krümmt, also ihren convexen Rand verlängert und ihren concaven verkürzt; eine ideale Fläche ohne Dilatation oder Compression theilt dann die Platte fast mitten in ihrer Dicke. Allein das sonach entgegengesetzten Kräften unterworfene Glas zerspringt sehr leicht und überdiefs kommt das zur Aufnahme des Silberstifts in der Mitte eingebohrte konische Loch nothwendig dem convexen Rande sehr nahe, weil die Platte keine sehr grofse Dicke haben kann. Wegen dieser Schwierigkeiten, und auch wegen der Unregelmäfsigkeit der inneren Spannungen, waren die Curven des geschmolzenen Wachses wenig regelmäfsig, obwohl sichtbar verlängert im Sinne der Dilatation. Diese Resultate, obwohl weniger deutlich als die ersteren, sind schon entscheidend, allein sie werden es besonders als Gegenstück zu denen, die man durch die Compression erhält.

Versuche mit gehärtetem Glase. — Die Härtung entwickelt im Glase innere condensirende oder dilatirende Spannun-

gen, und wenn man diese Härtung durch zweckmäfsige Anwendung kalter Metallplatten bewerkstelligt, ist man bis zu einem gewissen Punkte Herr der Wirkungen, die man hervorbringen will. Es hält z. B. nicht schwer in einer rechtwinklichen Platte zwischen zwei dilatirten oder comprimirten Stellen eine comprimirte oder dilatirte Stelle hervorzubringen. Das polarisirte Licht erlaubt überdiefs das erhaltene Resultat zu prüfen.

Ich habe mit so zubereiteten Glasplatten einige Versuche angestellt; sie waren rechteckig, 25 Mllm. auf 50, hielten 6 Mllm. in Dicke, und waren in der Mitte durchbohrt. Allein die Effecte der Härtung waren unzureichend, um merklich auf die Leitungsfähigkeit einzuwirken; das hervorstechendste Resultat war eine deutliche Unregelmäfsigkeit in der Form der Curven des geschmolzenen Wachses.

Die mechanischen Agentien erzeugen nothwendig sehr verwickelte Wirkungen, weil sie gleichzeitig mehrere physische Eigenschaften abändern, z. B. die Dichtigkeit und die Wärmecapacität zugleich mit dem molecularen Gleichgewichtszustand. Die erstere wächst im Sinne der Compression, und eine bestimmte lineare Strecke in diesem Sinne enthält nothwendig eine gröfsere Menge materieller Theilchen als eine in rechtwinklicher Richtung darauf. Andrerseits nimmt die Wärmecapacität ab, wenn die Dichtigkeit zunimmt; wenigstens scheint dies aus Hrn. Regnault's Versuchen mit zusammengedrückten oder gehärteten Metallen hervorzugehen. Vielleicht, dafs auch noch andere physische Eigenschaften in unbekannter Weise verändert werden.

Wahrscheinlich würde es sehr schwer halten, strenge Rechenschaft von allen diesen Umständen zu geben. Stützt man sich auf die gewöhnliche Unabhängigkeit der in zwei rechtwinklichen Hauptrichtungen ausgeübten Effecte, — Richtungen, von denen die eine in dem uns beschäftigenden Fall offenbar mit der der Compression zusammenfällt, — und wendet sonach auf die Fäden der einzelnen Molecüle, betrachtet in diesen beiden Richtungen, die für die Fortpflanzung der Wärme in einem unendlich dünnen Stabe gewöhn-

lich geltenden Gesetze an, so verschwinden Dichtigkeit und Wärmecapacität aus der Gleichung, die den endlichen und stationären Temperaturzustand vorstellt. Auf welche Weise man diese beiden Gröfsen auch darin einführen wollte, so müfsten sie doch darin mit einander multiplicirt eintreten und ihre entgegengesetzten Variationen würden bis zu einem gewissen Punkte einander durch Compensation zerstören, so dafs, wenigstens nach ziemlicher Wahrscheinlichkeit, diese Elemente in Wirklichkeit nur einen fast unmerklichen Einflufs ausüben.

Die beobachteten Phänomene scheinen dagegen hervortretend genug, um sie secundären Effecten zuschreiben zu können, und zugleich als entscheidenden Beweis anzusehen, dafs eine künstliche und gezwungene Zusammenrückung der Theilchen in einem bestimmten Sinn die Wärme-Leitungsfähigkeit in diesem Sinn verringert, während eine gezwungene Auseinanderrückung sie verstärkt. Wird nun diese ziemlich unerwartete Thatsache übereinstimmen mit der Hypothese von der innern Wärme-Mittheilung durch partikulare Strahlung? Jedenfalls unterstützt sie eine Beobachtung, die ich in meiner Abhandlung über die Leitungsfähigkeit krystallisirter Körper angegeben habe [1]).

Ich bemerkte nämlich, dafs, obwohl die Länglichkeit oder Abplattung des thermischen Ellipsoïds unabhängig sey von der Länglichkeit oder Abplattung des Huyghens'schen Ellipsoïds, „dennoch die einzigen Beispiele eines abgeplatteten thermischen Ellipsoïds bisjetzt nur bei repulsiven Krystallen gefunden seyen und die länglichsten thermischen Ellipsoïde den attractiven Krystallen angehören".

Nun weifs man, dafs in einer ausgezogenen oder zusammengedrückten Glasplatte die gezwungene Auseinander- oder Zusammenrückung der Theilchen eine attractive oder repulsive optische Elasticitätsaxe in der Ebene der Platte und parallel der Molecularspannung hervorruft, so dafs in homogenen Mitteln bei gezwungenem Molecular-Gleichgewicht die Verlängerung oder Abplattung des thermischen

1) Ann. Bd. 75, S. 62.

Ellipsoïds nothwendig einer Verlängerung oder Abplattung des optischen entspricht.

Es bleibt also zu erklären, weshalb die absolute Correspondenz nicht bei den Krystallen stattfindet, da bei ihnen das thermische Ellipsoïd zwar allemal verlängert ist, wenn sie attractiv sind, andrerseits sich aber verlängert oder abgeplattet erweifst, wenn sie repulsiv sind. Ich wage in dieser Hinsicht folgende Betrachtungen auszusprechen.

Bei den im molecularen Zwangszustand befindlichen Mitteln ist die attractive oder repulsive Eigenschaft absolut, oder, anders gesagt, sobald die Körper ihren natürlichen Zustand verlieren, werden sie gleichzeitig für alle Farben attractiv oder repulsiv. Bei den Krystallen dagegen ist die attractive oder repulsive Eigenschaft nicht absolut, nicht unabhängig von der Natur des Lichts. Die doppeltbrechende attractive oder repulsive Kraft ist, bis auf sehr wenige Ausnahmen, schwächer für das Roth als für das Violett. Nähme man also an, es würde z. B. bei einem repulsiven Krystall der zwischen diesem Roth und Violett bereits vorhandene Unterschied gesteigert, so könnte der Krystall für die eine Farbe schon attractiv werden, während er für die andere noch repulsiv ist. Diefs ist sogar keine blofse Hypothese, denn ohne von Hrn. Herschel's Beobachtungen zu sprechen, der gewisser für das eine Ende des Spectrums repulsiver, und für das andere Ende attractiver Apophyllite erwähnt, ist ja bekannt, dafs es einige zweiaxige Krystalle giebt, die eigenthümliche aus derselben Ursache entspringende Erscheinungen zeigen. Unter andern haben Gyps und Glauberit bei gewissen Temperaturen ihr rothes und ihr violettes optisches Axenpaar in zwei gegeneinander rechtwinklichen Ebenen liegen, während die optischen Axen, die den intermediären Farben entsprechen, in einer einzigen Richtung verworren vereinigt sind.

Man braucht also nur die Wärme vergleichbar anzunehmen, nicht den gewöhnlichen Lichtstrahlungen, sondern Strahlungen, die in erhöhtem Maafse die Eigenschaften des Roth besäfsen, und es würden gewisse, nach ihren gewöhn-

lichen optischen Eigenschaften repulsive Krystalle für diese besonderen Strahlungen wirklich attractiv, so daſs das verlängerte thermische Ellipsoïd in der That für diese besonderen Strahlen einem verlängerten optischen Ellipsoïde entspräche. Die Annahme, den mit der Wärme verglichenen Strahlungen die Eigenschaften des Roth in gesteigertem Maaſse beizulegen, steht überdieſs nicht im Widerspruch mit dem, was man von der dunklen Wärme weiſs, und ich habe schon zu bemerken Gelegenheit gehabt, daſs das Nichtzusammenfallen in der Richtung der optischen Elasticitätsaxen und der Wärmeleitungsaxen auf Ursachen gleicher Art zurückführbar zu seyn scheint.

Nach diesem System würde sich also erklären, weshalb ein repulsiver Krystall ein verlängertes oder abgeplattetes Ellipsoïd hätte; wenn es aber begründet seyn soll, muſs jeder optisch attractive Krystall nur ein verlängertes thermisches Ellipsoïd zeigen, und ebenso jedes abgeplattete thermische Ellipsoïd nur in einem optisch repulsiven Krystall vorkommen.

Bis soweit sind die Schlüsse conform mit der Beobachtung; um sie aber umzustoſsen bedürfte es nur einer einzigen widersprechenden Thatsache, wenigstens wenn sie nicht mit exceptioneller Umkehrung der Farben coïncidirte. Wenn sich eine solche Coïncidenz darböte, würde dieser gleichzeitige Eingriff in die gewöhnlichen optischen und thermischen Eigenschaften eine Bestätigung mehr der obigen Annahmen werden; allein bisjetzt habe ich sie nicht dieser Probe unterwerfen können.

Die eben entwickelten Hypothesen würden die Bedingungen der Wärmefortpflanzung in starren Körpern denen der Lichtfortpflanzung in Körpern mit metallischer Opacität anzureihen streben. In beiden Fällen wäre diese Fortpflanzung vergleichbar einer Welle, die von ihrem Ausgangspunkte ab in der Amplitude, also auch in der Schwingungs-Intensität, mehr oder weniger rasch abnähme. Bei der Wärmefortpflanzung würde zwar, dem Vorgange bei der Lichtschwingung zuwider, die Bewegung in jedem Punkt

nach dem Durchgang der Elementarwelle verweilen und sich ringsum Hindernisse ausbreiten, allein diefs sind Eigenschaften, die wie bekannt, wesentlich von der Wellenlänge abhängen. Bemerken wir überdiefs, dafs die Identität in der Form der optischen und thermischen Ellipsoïde, vom Gesichtspunkt der Undulationstheorie aus, wenig übereinstimmen würde mit der Hypothese, nach welcher der Unterschied zwischen Wärme und Licht alleinig in der longitudinalen oder transversalen Schwingungsart bestehen soll.

Es wäre leicht, diese Aehnlichkeiten weiter zu verfolgen; allein ich halte es für unnütz länger bei Betrachtungen zu verweilen, die bisjetzt nur den geringen Werth einer ganz muthmafslichen Vergleichung besitzen, und ich schliefse diese Note mit Berichtigung einer, in meiner Abhandlung über die Wärmeleitung krystallisirter Substanzen enthaltenen, nicht genauen Angabe über die Eigenschaften des Wolframs [1]).

Gemäfs Hrn. Levy's *Description d'une collection de minéraux etc.* und einem unserer angesehensten Lehrbücher der Mineralogie habe ich den Wolfram auf das schiefe rhombische Prisma bezogen und überdiefs die *Ebene der leichten Spaltbarkeit als parallel der schiefen Basis* angesehen. Es heifst nämlich in diesen Werken im Artikel *Wolfram:*

„Spaltbarkeit parallel der Base der Grundform und den Flächen der Modificationen h_1 und g_1".

„*Die Spaltbarkeit nach der Base ist sehr leicht; aber diese herrscht in allen blättrigen Massen vor;* sie existirt gleichfalls parallel den Flächen h_1 und g_1; sie sind wenig deutlich".

Nun liefs ich die Platten, mit denen ich arbeitete, gerade aus einer *blättrigen Wolframmasse* von Limoges schneiden. Ich hatte also Unrecht, auf diese Autoritäten hin, ohne Prüfung, die leichte Spaltbarkeit als parallel mit der schiefen Base anzunehmen und folglich eine andere ziemlich deutliche, obwohl unvollkommene, Spaltbarkeit als tangential zur schiefen Kante zu betrachten.

1) Ann. Bd. 75. S. 494.

In Wirklichkeit sind diese Spaltbarkeiten, die leichte und die schwierige, rechtwinklich unter sich und parallel der Höhe und den Diagonalen der Basis. Betrachtet man mit Haüy und Hrn. G. Rose den Wolfram als im geraden rhombischen Prisma krystallisirend, so erkennt man leicht, dafs die Platte No. 1 winkelrecht auf beiden Spaltbarkeiten und parallel der rhombischen Basis des Prisma ist, dafs die Platte No. 2 parallel der Höhe und der kleinen Diagonale und die Platte No. 3 parallel der Höhe und der grofsen Diagonale dieser Basis ist. Die so geschnittenen drei Platten coïncidirten also *nothwendig* mit den drei Hauptschnitten des isothermen Ellipsoïds, und die beobachteten Richtungen der drei Hauptleitungsaxen waren eine *gezwungene Folge* der Krystallform.

Behält man dagegen mit Hrn. Levy und anderen Autoren das schiefe rhombische Prisma als Grundform bei, so erkennt man;

1. Dafs die unrichtig mit No. 2 bezeichnete Platte parallel der Höhe und der kleinen Diagonale der Basis ist, und, nach der gewählten Uebereinkunft, eigentlich No. 1 seyn sollte, da diese Platte *nothwendig* mit einem der Hauptschnitte des isothermen Ellipsoïds zusammenfällt.

2. Dafs von den irrig mit No. 1 und No. 3 bezeichneten Platten die erste winkelrecht gegen die Höhe ist, und folglich etwa 27° gegen die schiefe Basis neigt, die zweite aber parallel der Höhe und der grofsen Diagonale dieser Basis ist. Die beiden so geschnittenen Platten coïncidiren nur *zufällig* mit den Hauptschnitten des isothermen Ellipsoïds, nur weil eine der Hauptleitungsaxen sich auf der alten Platte No. 2 parallel den Spuren der leichten Spaltbarkeit zeigte. Allein dieser Parallelismus ist nicht mehr *nothwendig* und erweifst sich blofs als ein *zufälliger Umstand.*

Die Versuche über die Wärme-Leitungsfähigkeit scheinen also, innerhalb der Gränzen von Genauigkeit, deren sie fähig sind, der Ansicht von Haüy und Hrn. G. Rose günstig zu seyn.

XIII. *Ueber die specifischen Wärmen; von Herrn A. C. Wöstyn, Zögling der Normalschule.*

(*Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XXIII., p.* 295.)

Um die Temperatur eines Vereins von mehren Körpern um einen Grad zu erhöhen, bedarf es bekanntlich einer Wärmemenge, die gleich ist der Summe derjenigen, welche erforderlich sind um die Temperatur jedes einzeln von ihnen um eben so viel zu steigern. Dasselbe scheint der Fall seyn zu müssen, wenn man den Versuch mit den letzten Körpertheilen anstellen könnte; allein diese letzten Theilchen sind unter dem Einfluſs gewisser Kräfte vereinigt, und man ist daher a priori nicht sicher, daſs dem also sey. Indess haben die Bestimmungen der specifischen Wärme einer sehr groſsen Zahl von Körpern herausgestellt, daſs die die Vereinigung bedingenden Kräfte diesen Satz keineswegs abändern, und daſs demnach das folgende Gesetz aufgestellt werden kann:

„Die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur des Atomgewichts eines zusammengesetzten Körpers um einen Grad zu erhöhen, ist gleich der Summe der Wärmemengen, welche zu einer gleichen Temperatur-Erhöhung der in dem zusammengesetzten Atom enthaltenen Atome und Bruchtheile von Atomen erfordert werden."

A, a_1, a_2, a_3 die Atomgewichte } der Verbindung und
C, c_1, c_2, c_3 die specifischen Wärmen } ihrer Bestandtheile.
n_1, n_2, n_3 die Zahlen, welche die Atomen-Bruchtheile der in dem zusammengesetzten Atom enthaltenen Elemente ausdrücken,

dergestalt, daſs man hat $A = a_1 n_1 + a_2 n_2 + a_3 n_3 \ldots$, so kann das aufgestellte Gesetz durch die Formel

$$AC = n_1 a_1 c_1 + n_2 a_2 c_2 + n_3 a_3 c_3 + \ldots$$

ausgedrückt werden.

Wir wollen zunächt die Ursachen angeben, welche in gewissen Fällen verhindern, dafs sich das Gesetz in letzter Strenge bewähre.

1. Müfste ein Körper, wenn er für sich und verbunden betrachtet wird, in vergleichbaren Zuständen befindlich seyn, d. h. in beiden Fällen entweder krystallisirt oder compact; denn die Erfahrung hat gelehrt, dafs die Wärmecapacität eines Körpers mit dessen Aggregation beträchtlich variirt.

2. Gewisse Körper, mit welchen man die Prüfungen unternahm, sind schlechte Wärmeleiter, und man weifs, dafs bei solchen die Bestimmung der specifischen Wärme viele Unsicherheit mit sich führt.

3. Einige Körper konnten nicht getrocknet werden, andere waren flüchtig, und es mufsten daher ihre specifischen Wärmen etwas ungewifs bleiben.

Die folgende Tafel enthält die der Gröfse AC entsprechenden Producte mittelst der Formel bestimmt, und neben ihnen dieselben Producte, wie sie direct beobachtet wurden. Wir benutzten dabei die specifische Wärme des natürlichen krystallisirten Schwefels, welche fast gleich ist der eines vor zwei Jahren geschmolzenen Schwefels.

	Producte nach der Formel.	Producte nach Versuchen.
Schwefelmetalle von der Formel RS.		
Schwefeleisen . . .	74,327	73,33
Schwefelnickel . . .	75,890	73,16
Schwefelzink . . .	74,256	74,35
Schwefelblei . . .	75,377	76,00
Schwefelzinn . . .	77,075	78,34
Schwefelquecksilber .	77,879	75,06
Schwefelkobalt . . .	75,198	71,34
Schwefelmetalle von der Formel R_2S_3.		
Schwefelantimon . .	189,078	186,21
Schwefelwismuth . .	197,258	195,90
Schwefelmetalle von der Formel R_2S.		
Schwefelkupfer . .	111,428	120,21
Schwefelsilber . .	112,784	115,86

Eben so schlagend ist die Bestätigung bei den Legirungen. Schon Hr. Regnault hat bemerkt, dafs die specifische Wärme einer Legirung das Mittel aus den specifischen Wärmen der in dieser Legirung enthaltenen Metalle ist.

Legirungen.	Producte nach der Formel,	nach Versuchen.
1 Zinn, 1 Blei	40,996	41,34
1 Blei, 2 Zinn	41,112	41,53
1. Blei, 2 Antimon	40,985	40,76
1 Wismuth, 1 Zinn	43,126	41,31
1 Wismuth, 2 Zinn	42,574	42,05
1 Wismuth, 2 Zinn, 1 Antimon	42,167	41,67
1 Wismuth, 2 Zinn, 1 Antimon, 2 Zink	40,953	41,61
1 Blei, 2 Zinn, 1 Wismuth .	42,009	45,83.

Wir wenden uns zu den Jodiden.

Jodide von der Formel $R_2 J_2$.		
Kupferjodür	161,104	162,81
Quecksilberjodür	169,704	162,34
Jodide von der Formel RJ_2.		
Quecksilberjodid	127,555	122,54
Bleijodid	126,053	119,36.

Wir bemerken, dafs, wenn man von dem dem Jodid entsprechenden Product das dem Jodür entsprechende abzieht, 42,98 gefunden wird, und diese Zahl ist, wie man sieht, beinahe gleich der 42,149, welche direct für das dem Quecksilber entsprechende Product gefunden worden ist.

Bei den übrigen Verbindungen mufsten wir eine andere Prüfungsweise einschlagen, da wir von einigen ihrer Bestandtheile die specifische Wärme nicht kennen.

Aus den aufgestellten Gesetzen geht offenbar hervor, dafs, wenn wir die Atomenformeln verschiedener Verbindungen, sowie die entsprechenden Producte durch Addition oder Subtraction combiniren, die numerischen Resultate dieselben seyn müssen, wenn die resultirenden Formeln identisch sind.

Bestimmung der Producte, entsprechend S—O.

Schwefelblei — Bleioxyd = $PbS - PbO$	5,06
Schwefelquecks. — Quecks.-Oxyd = $HgS - HgO$.	4,32
$\frac{1}{3}$ (Schwefelwismuth — Wismuthoxyd) = $\frac{1}{3}(Bi_2S_3 - Bi_2O_3)$	5,56
$\frac{1}{3}$ (Schwefelantimon — Antimonoxyd) = $\frac{1}{3}(Sb_2S_3 - Sb_2O_3)$	4,62

Producte entsprechend $Cl_2 - S$.

Chlorblei — Schwefelblei	= $PbCl_2 - PbS$.	39,35
Chlorquecks. — Schwefelquecks.	= $HgCl_2 - HgS$.	42,62
Chlorzink — Schwefelzink	= $ZnCl_2 - ZnS$.	40,86
Chlorzinn — Schwefelzinn	= $SnCl_2 - SnS$.	41,25

Producte, entsprechend $Br_2 - Cl_2$.

Bromkalium — Chlorkalium	= $K_2Br_2 = K_2Cl_2$ . .	5,02
Bromblei — Chlorblei	= $PbBr_2 - PbCl_2$ . .	5,65

Producte, entsprechend $J_2 - Cl_2$.

Jodkalium — Chlorkalium	= $K_2J_2 - K_2Cl_2$.	8,19
Jodnatrium — Chlornatrium	= $Na_2J_2 - Na_2Cl_2$	5,47
Jodquecks. — Chlorquecks.	= $Hg_2J_2 - Hg_2Cl_2$	7,54
Jodkupfer — Chlorkupfer	= $Cu_2J_2 - Cu_2Cl_2$	5,98
Jodblei — Chlorblei	= $PbJ_2 - PbCl_2$.	7,19

Producte, entsprechend $RCl_4 - R_2Cl_2$.

Zinnchlorid — 2 Zinnchlorür = $SbCl_4 - 2SbCl_2$.	0,00

Producte, entsprechend $SO_3 - CO_2$.

Schwefels. Baryt — Kohlens. Baryt = $SO_3BaO - CO_2BaO$	28,55
Schwefels. Strontian — Kohlens. Strontian = $SO_3StO - CO_2StO$	30,43
Schwefels. Kalk — Kohlens. Kalk = $SO_3CaO - CO_2CaO$	32,92

Producte, entsprechend $SO_4 - Cl_2$.

Schwefels. Baryt — Chlorbarium = $SO_3BaO - BaCl_2$	48,10
Schwefels. Strontian — Chlorstrontium = $SO_3StO - StCl_2$	45,31
Schwefels. Magnesia — Chlormagnesium = $SO_3MaO - MaCl_2$	49,76
Schwefels. Blei — Chlorblei = $SO_3PbO - PbCl_2$	50,04

Schwefels. Natron — Chlornatrium
$= SO_3 Na_2 O - Na_2 Cl_2$ 49,24
Schwefels. Kali—Chlorkalium $= SO_3 Ka_2 O - Ka_2 Cl_2$ 46,21

Producte, entsprechend $Cl_2 - O$.

Chlorqueck. — Queck.-Oxyd $= Hg Cl_2 - Hg O$ . . 46,94
Chlorblei — Bleioxyd $= Pb Cl_2 - Pb O$ . . 44,41

Producte, entsprechend $N_2O_5 - SO_3$.

Salpeters. Kali — Schwefels. Kali
$= N_2 O_5 K_2 O - SO_3 K_2 O$ 95,09
Salpeters. Natron — Schwefels. Nat.
$= N_2 O_5 Na_2 O - SO_3 Na_2 O$ 90,92

Producte, entsprechend $N_2O_5 - CO_2$.

Salpeters. Kali — Kohlens. Kali
$= N_2 O_5 K_2 O - CO_2 K_2 O$ 115,45
Salpeters. Natron — Kohlens. Natron
$= N_2 O_5 Na_2 O - CO_2 Na_2 O$ 115,48

Wir könnten noch andere Prüfungen derselben Art unternehmen und würden immer finden, dafs ungeachtet der Complication der verglichenen Zahlen das Gesetz sich bewähre.

Wir wollen nun das Product für den Sauerstoff mittelst der für die Oxyde und Metalle geltenden Producte aufsuchen:

Oxyde von der Form RO.	Producte gefunden für den Sauerstoff.
Bleioxyd	30,293
Quecksilberoxyd .	27,661
Oxyde von der Formel R_2O_3.	
Eisenoxyd . . .	28,71
Antimonoxyd . .	30,15
Bleioxyd	28,90
Wismuthoxyd . .	29,72
Antimonoxyd . .	30,15
Oxyde von der Formel RO_2.	
Antimonoxyd . .	27,55
Complexe Oxyde.	
Magneteisenstein .	30,52

$\frac{1}{6}$ (Chlors.-Kali — Chlorkalium)

$= \frac{1}{6}(Cl_2 O_5 K_2 O - Cl_2 K_2)$ 26,64

Wir schliefsen mit der Bestimmung des dem Chlor entsprechenden Products mittelst der für die Chloride und Metalle gefundenen Producte.

Producte gefunden für das Chlor.

Chloride von der Formel R_2Cl_2.

Chlorsilber . . .	43,188
Chlorkupfer . .	40,566

Chloride von der Formel RCl_2.

Chlorzinn . . .	39,122
Chlorzink . . .	38,342
Chlorquecksilber .	37,765
Chlorblei . . .	37,351

Chloride von der Formel R_2Cl_2.

Chlorzinn . . .	39,012

Aus den obigen Tafeln ersieht man, dafs die Abweichungen von dem aufgestellten Gesetze nicht beträchtlich sind, und innerhalb der Gränzen derjenigen fallen, die sich nach den vorhin besprochenen Fehlerquellen voraussetzen lassen.

Man hat angegeben, dafs Körper von ähnlichen Atomenformeln beinahe gleiche Producte gäben. Wenn diese Thatsache richtig wäre, so würde sie nur ein besonderer Zufall seyn, daraus entsprungen, dafs die den einfachen Körpern entsprechenden Producte beinahe gleich sind; allein es ist leicht zu ersehen, dafs diese Thatsache oft keineswegs wahr ist, und dafs sie alsdann vollständig im Sinne des Gesetzes liegt, d. h. dafs die einfachen Stoffe, welche ein beträchtlicheres Product haben als andere, den Verbindungen, in welche sie eintreten, dieselbe Eigenschaft in Bezug auf die Körper von ähnlichen Formeln verleihen. So haben Quecksilber und Wismuth beträchtlichere Producte als die übrigen einfachen Körper, und man bemerkt auch, dafs die ihren Verbindungen zukommenden Producte gröfser sind als die der Verbindungen von derselben Formel.

Die von den Herren Delaroche und Bérard für

die Wärmecapacitäten der Gase gegebenen Zahlen scheinen anzudeuten, dafs diefs Gesetz auch für die letzteren Körper gültig sey.

XIV. *Ueber die Wirkungen der natürlichen Elektricität auf electro-magnetische Telegraphen; von A. Baumgartner.*

(Aus den Sitzungsberichten d. K. Akad. zu Wien, vom 20. Jul. 1848.)

Es ist längst bekannt, dafs sich nicht blos zur Zeit, wo sich ein Gewitter ausbildet, oder zum Ausbruch kommt, Elektricität in der Luft befindet, sondern dafs dieses sogar bei ganz heiterem Himmel der Fall ist; doch kannte man diese bisher nur im Zustande des Gleichgewichtes als elektrische Spannung. Strömungen in der Luft oder von der Luft zur Erde und umgekehrt, wurden bisher, mit Ausnahme jener zerstörenden Ausbrüche, die man Blitzschläge nennt, und anderer durch Blitzableiter vermittelten, auch nur zur Zeit eines Gewitters bemerkbaren, nicht wahrgenommen. Von solchen kann man sich aber bei telegraphischen Wirkungen überzeugen, wenn man statt der gewöhnlichen, zum Telegraphiren bestimmten, und aus guten Gründen nicht sehr empfindlichen Indicatoren andere besonders empfindliche Multiplicatoren in die Leitung einschaltet, und die beiden Enden der Leitung in die Erde versenkt. Ich wurde sie zum ersten Male gewahr, als ich zum Behufe einer anderen Forschung einen sehr empfindlichen Differential-Multiplicator in die Leitung einschaltete, welche von Wien bis Prag reicht, und eine Länge von nahe 61 Meilen hat. Dieses geschah im Monat März, zu einer Zeit, wo die Luftwärme noch gering war, sich noch keine Neigung zur Gewitterbildung gezeigt hatte, und man nicht annehmen konnte, die bemerkte Elektricität bestehe aus Ueberbleibseln eines vor-

ausgegangenen Gewitters. Um sie näher zu studiren, wurde auf der südlichen Telegraphenlinie, die 40 Meilen lang ist, ein Multiplicator nach Nobili's Einrichtung in die Kette gebracht, und von Seite der zum Telegraphiren bestellten Organe fleifsig und regelmäfsig beobachtet. Die Beobachtungen auf der nördlichen Linie mittelst des besonders empfindlichen Multiplicators zeigten, dafs die Magnetnadel fast immer in Schwankungen begriffen war, und dafs nur kurze Pausen der Ruhe vorkamen; die Schwankungen erschienen von verschiedener Gröfse, und es folgten stärkere auf schwächere in ungleichen Zeitabschnitten, so dafs man hätte glauben können, es würden diese Bewegungen durch unregelmäfsige Luftströme hervorgebracht, wenn man nicht die Ueberzeugung gehabt hätte, dafs die Nadel gegen Luftstöfse vollkommen geschützt war. Die auf der südlichen Linie dauernd, jedoch mit weniger empfindlichen Instrumenten angestellten Beobachtungen liefsen schon Einiges über die Richtung und Dauer der Ströme entnehmen, von welchen diese Schwankungen herrührten. Es ergaben sich da nämlich nachstehende Wahrnehmungen:

1. Nur äufserst selten spielt die Nadel auf den Punkt ein, welcher durch die Torsion des Aufhängungsfadens und ihren nicht vollkommen astatischen Zustand bestimmt wird, sondern fast immer weicht sie von diesem stets mehr oder weniger ab, zum Beweise, dafs sie von einem elektrischen Strome afficirt wird.

2. Die beobachteten Abänderungen sind von zweifacher Art, gröfsere, die selbst 50° erreichen, und kleinere von $\frac{1}{2}$°—8°. Erstere treten seltener ein, und wechseln an Richtung und Stärke so, dafs sich daran kein Gesetz wahrnehmen läfst, während letztere an ein einfaches Gesetz gebunden zu seyn scheinen. So weit die Beobachtungen in Wien und Gratz bis jetzt reichen, scheint angedeutet zu seyn, dafs der elektrische Strom bei Tage von Wien und Gratz nach dem höher gelegenen Semmering hinziehe, während bei Nachtzeit seine Richtung umgekehrt ist. Der Wechsel der Stromrichtung scheint nach Sonnenauf- und Untergang einzutreten.

3. Bei trockener Luft und heiterem Himmel wird der regelmäfsige Strom durch andere unregelmäfsige weniger gestört, als bei kühlerer Zeit und bei regnerischem Wetter.

4. Der bemerkte elektrische Strom ist in der Regel stärker, wenn die Leitung in einer geringeren Entfernung vom Beobachtungsorte geschlossen wird, als wenn dieser Schlufs in einer grofsen Entfernung erfolgt, ja oft ist der Strom in der langen Kette dem in der kurzen gar entgegengesetzt. Da wo ein Unterschied in der Stromstärke stattfindet, ist derselbe weit gröfser, als dafs er von dem im längeren Leiter gröfseren Leitungs-Widerstande hergeleitet werden könnte.

Bei bewölktem Himmel, besonders beim Beginn eines Strichregens oder gar, wenn ein Gewitter am Himmel steht, zeigen sich oft elektrische Ströme im telegraphischen Leitungsdrahte, die stark genug sind, um die keineswegs besonders empfindlichen telegraphischen Indicatoren zu afficiren. Mehrmal fängt die Magnetnadel zu spielen an, und man glaubt eine Aufforderung von irgend einer auswärtigen Station her zur Bereitschaft für eine bevorstehende Correspondenz erwarten zu müssen; allein die Zeichen haben keine Bedeutung, wechseln unregelmäfsig und erfolgen meistens nur nach einer Richtung hin, und nicht selten stellt sich die Nadel eine gute Weile hindurch in die Lage der gröfsten Abweichung. Durch solche Einwirkungen wird oft der Magnetismus der Nadel zerstört und deren Polarität umgekehrt, so dafs man sie auswechseln und neu magnetisiren mufs, um sie wieder diensttauglich zu machen. Auf der südlichen Linie, wo die elektrischen Erscheinungen überhaupt eine viel gröfsere Rolle spielen, als auf der nördlichen, wurde sehr oft zur Zeit, als noch der Nachtdienst nicht eingeführt war, und man die Indicatorkasten allenthalben über Nacht gesperrt hatte, am Morgen der Magnetismus der Nadeln völlig zerstört gefunden, und doch war nicht daran zu denken, dafs dieses durch absichtlich erzeugte künstliche Ströme bewirkt worden sey.

Schon beim Einziehen der Leitungsdrähte auf der nörd-

lichen Linie klagten die Arbeiter häufig über einen Krampf, den sie beim Anfassen der Drähte zu fühlen vorgaben; in der höher gelegenen Steiermark kam man aber bald zu der Ueberzeugung, dafs dieser Krampf von elektrischen Entladungen herrühre, sie unterblieben auch, als man die Drähte nicht mehr mit blofsen Händen anfasste. Einer der Arbeiter, Namens Hell, erhielt bei Kranichfeld in Steiermark einen so starken Schlag, dafs er zusammensank und den rechten Arm nicht bewegen konnte. Der Unterinspector Schnirch, der diesen Erscheinungen eine besondere Aufmerksamkeit widmete und die Beobachtungen auf der südlichen Linie leitete, erzählte, dafs er öfter beim Auslösen der Drähte, das man wegen eines sich nähernden Gewitters für nöthig hielt, mehr oder weniger heftige Stöfse empfunden habe. Namentlich berichtete er mir, dafs er einmal, als er einen Indicator an den Apparatkasten ausschrauben wollte und zufällig die beiden Leitungsdrähte berührte, einen Schlag in den Händen empfunden habe, der bis in die Armgelenke reichte.

Es ist leicht einzusehen, dafs die Wirkungen der Elektricität auf Telegraphen am stärksten ausfallen müssen, wenn ein Gewitter am Himmel steht, oder im Ausbruche begriffen ist. Diese Wirkungen sind in der That oft von solcher Stärke, dafs sie zerstörend auf einzelne Theile der Apparate wirken und dem Personale gefährlich werden. Man mufste darum gleich anfangs darauf bedacht seyn, diese Wirkungen dadurch unschädlich zu machen, dafs man den Strom der natürlichen Elektricität längs der Leitungsträger in die Erde abzuleiten suchte. Zu diesem Ende wurde längs bestimmten Tragsäulen ein Draht befestiget, der mit seinem unteren Ende in die Erde reichte, mit dem oberen aber dem telegraphischen Leitungsdrahte an der Stelle gegenüber stand, wo dieser den Isolator verlassen hatte, und darum keiner Schwankung unterlag, so dafs der Abstand beider nur $\frac{1}{2}$ — 1 Linie betrug.

Was nun die Wirkung von Gewitterwolken auf die telegraphischen Indicatoren anbelangt, so kann man Nach-

stehendes als durch die Erfahrung bestätiget ansehen: Ziehen Gewitterwolken, wenn auch in bedeutender Entfernung längs der Telegraphenlinie hin, so wird der Zeiger des Indicators bleibend abgelenkt. Die Richtung dieser Ablenkung ist verschieden, nach Maſsgabe des elektrischen Charakters der Wolke und der Richtung, welche ihre Bewegung in Bezug auf den Leiter befolgt. Nähert sich die Wolke der Telegraphenstation, so dauert die Ablenkung des Zeigers so lange, als diese Annäherung besteht; sobald aber die Wolke anfängt, sich wieder zu entfernen, geht auch die Ablenkung in die entgegengesetzte über. Erfolgt in der Nähe der Station eine Entladung, so wird mit jedem Schlage auch der Zeiger mit Heftigkeit abgelenkt, und oft auch der Magnetismus der Nadel zerstört.

Schlägt der Blitz in den telegraphischen Leitungsdraht, so läuft der elektrische Strom im Drahte oft auf eine sehr bedeutende Entfernung fort, oder er verpflanzt sich längs der hölzernen Stützen in die Erde. In letzterem Falle werden die Stützen meistens beschädiget. So z. B. pflanzte sich die Wirkung eines am 17. August v. J. in Olmütz losgebrochenen Gewitters bis nach Triebitz, d. h. 10 Meilen weit, fort, und ein im letzteren Orte mit der Drahtspannung beschäftigter Arbeiter erhielt beim Anfassen des Drahtes einen so starken Schlag, daſs er einige Schritte zurücktaumelte, und an den Fingern, mit welchen er den Draht gefaſst hatte, empfand er einen Schmerz, als hätte er einen sehr heiſsen Körper berührt. Zu dieser Zeit war in Triebitz der Himmel ganz heiter. Am 25. desselben Monats kam bei Olmütz um 5 Uhr Nachmittags ein heftiges Gewitter zum Ausbruch, und zerschmetterte auf der Strecke gegen Brodek hin eine Tragsäule. Ein Theil des elektrischen Stromes fuhr an dieser Säule zur Erde, ein anderer ging in der Richtung gegen die Prager Bahn im Drahte fort, und in die dahin führende Luftleitung über. Da diese aber damals noch nicht vollendet, und der Draht in einer Wagenremise unter einer blechernen Rinne endete, so ist die Elektricität wahrscheinlich auf diese Rinne übergesprun-

gen, denn der Draht war daselbst so abgeschmolzen, dafs er am Ende eine kleine Kugel bildete. Um Mitternacht vom 18. zum 19. Juni v. J. entlud sich ein schweres Gewitter zwischen Brünn und Raigern, zerschmetterte zwei Tragsäulen ganz, und beschädigte neun andere mehr oder weniger. Am 9. Juli desselben Jahres schlug der Blitz zwischen Kindberg und Krieglach in Steiermark in den Telegraphendraht und zerschmetterte drei hölzerne Tragsäulen, ohne jedoch den Leitungsdraht zu beschädigen. Am 19. Juli um 2 Uhr Nachmittags traf der Blitz die Telegraphenleitung in der Nähe von Kindberg auf der südlichen Staatsbahn und richtete an den Tragsäulen eine grofse Verwüstung an. Drei dieser Säulen mufsten alsogleich ausgewechselt werden, zwölf andere aber waren wohl noch diensttauglich, hatten aber starke Beschädigungen erhalten. Die in der Nähe der Bahn beschäftigten Arbeiter wurden zwar betäubt, aber nicht beschädiget. Zwei Beamte, welche unter dem Vordache des Aufnahmegebäudes zu Kindberg standen, bemerkten an einer der Säulen, die zerschmettert wurde, und die volle fünf Kl. von ihnen entfernt stand, an dem Ableiter einen Feuerbüschel und vernahmen einen Schall, als würde ein Zündhütchen abgebrannt. Am Telegraphendrahte wurde nirgends eine Beschädigung wahrgenommen, aber die Spitzen der Ableiter waren überall abgeschmolzen. An demselben Tage erfolgte um 7 Uhr Abends eine zweite elektrische Entladung, etwa 800 Kl. unterhalb Bruck an der Mur, durch welche wieder drei Tragsäulen ganz zersplittert und 17 andere mehr oder weniger beschädiget wurden. Der Ableiter einer Säule, die aber selbst unbeschädigt blieb, war an der Spitze dermafsen abgeschmolzen, dafs das Porzellan des Isolators einen schillernden Kupferüberzug erhielt. Auch der Arbeiter einer nahe drei Meilen weit entfernten, bei Marein, und der einer anderen bei Mixniz stehenden Säule waren abgeschmolzen und ins Porzellan eingebrannt, so dafs es keinem Zweifel unterliegt, der Strom habe im Leitungsdraht einen so grofsen Weg zurückgelegt. An demselben Tage fand man auch den In-

dicator in der Station Mürzzuschlag dienstuntauglich, und als man ihn näher untersuchte und den Draht des Multiplicators abwickelte, fand man ihn abgeschmolzen. Wahrscheinlich hat sich an diesem Tage auch ein Blitzschlag in der Nähe dieser Station ergeben. Im April dieses Jahres fand man alle an den Trägern des Telegraphendrahtes über den Semmering angebrachten Ableiter mit dem Ende an dem Isolator ausgeschmolzen. Am 12. April bemerkte man an der Drahtklemme des südlichen Telegraphen in Wien eine zwei Zoll lange Flamme, die mit Schnalzen übersprang. Dabei blieb der Zeiger der Magnetnadel eine halbe Stunde lang an der Glocke hängen.

Ich kann die Relation über die Wirkungen der Blitzschläge auf Telegraphen nicht verlassen, ohne über die dabei beschädigten hölzernen Träger etwas Näheres zu sagen. Mehrere dieser Säulen wurden so zersplittert, dafs sie völlig in Fasern aufgelöst erschienen, bei anderen trennten sich nur einzelne Späne vom Stamme. Alle diese Späne, die noch am Hauptkörper befestiget blieben, hafteten mit dem unteren Ende an demselben, und bildeten mit demselben einen Winkel, dessen Scheitel nach abwärts gekehrt war, als wären sie durch ein von oben nach unten wirkendes Stemmeisen abgestemmt worden. Wo eine Zersplitterung stattfand, da zeigte sie sich aus leicht begreiflichen in der Natur der Verbindung der Holzfasern liegenden Gründen am betreffenden Ende der Säule stärker, als gegen die Mitte zu. Bei einigen Säulen, namentlich bei denjenigen, welche durch die ebenerwähnte, zwischen Brünn und Raigern erfolgte Entladung zerstört wurden, fand man die Blechdächer abgerissen und die Isolatoren geschwärzt. Herr Casselmann erzählt (Pogg. Ann. 1848. 4. S. 609), dafs durch einen auf der Telegraphenlinie der Taunusbahn gefahrenen Blitz mehrere Tragsäulen zersplittert, andere durch Aussplittern beschädiget wurden, und dafs die ausgesplitterten Stellen immer in einer in mehrfachen Windungen um die Säule gehenden Spirallinie liefen. Dieselbe Erscheinung ist auch in den auf der südlichen Linie beschädigten Säulen

bemerkt worden. Es bestehen aber diese Säulen aus Lerchenholz, das beim Austrocknen eine starke Neigung zeigt, sich in schraubenförmigen Windungen zu drehen. In der Richtung, nach welcher diese Drehung beim Trocknen erfolgt, lief auch die ausgesplitterte Spirale herum, so dafs diese Erscheinung in der mechanischen Anordnung und Verbindung der Holzfasern den Grund zu haben scheint und mit der Natur der Elektricität nichts zu thun hat. Ich habe mehrere der ausgesplitterten Säulen genau zeichnen lassen [1]).

Ein anderer Umstand von Belang ist, dafs in keinem Falle, wo mehrere Säulen durch eine Entladung beschädiget oder zerstört worden, dieses nur unmittelbar aufeinanderfolgende sind, sondern dafs sich zwischen den beschädigten immer einige unbeschädigte befinden. Bei dem zwischen Brünn und Raigern eingetretenen Blitzschlage wurde diefs zuerst wahrgenommen, und man wird dadurch angeregt, auf diesen Umstand näher zu achten. Bei einem am 9. Juli 1847 zwischen Kindberg und Krieglach erfolgten Blitzschlage, der drei Säulen zerschmetterte, standen eine derselben diesseits, die zwei anderen jenseits der Wartburgerbrücke; die auf der Brücke selbst stehenden Säulen aber blieben unversehrt. Die Entladung, welche am 19. Juli bei Kindberg erfolgte, zerschmetterte die Säulen No. 101, 106, 109 und beschädigte mehr oder weniger die Säulen No. 100, 103, 104, 105, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 115, 118, die dazwischen befindlichen No. 102, 106, 109, 114, 116, 117 blieben aber ganz unversehrt. Die an demselben Tage bei Bruck eingetretene Entladung zerstörte die Säulen No. 174, 175 und 176 ganz, die Säulen 172, 173, sowie No. 177 und 178 aber nur zum Theil, an der Säule No. 209 ward noch der Ableiter weggeschmolzen, wie schon früher erwähnt worden ist. Nach der zwischen Brünn und Raigern stattgehabten elektrischen Entladung waren 11 Säulen theils beschädigt, theils zerstört, zwischen diesen blieben aber mehrere ganz unversehrt.

Nun sey es mir noch erlaubt, einige Bemerkungen zu

1) Das Original enthält die Abbildungen. (P.)

machen über das, was sich bezüglich des elektrischen Zustandes der Luft und der Erde aus dem Vorhergehenden mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgern läſst.

Der Umstand, daſs bei Tage ein beständiger elektrischer Strom von der Erde in die Luft nach der höher gelegenen Gegend zu stattfindet, deutet darauf hin, daſs die Erde selbst in sich die Quelle einer elektrischen Erregung habe, wie dieses schon früher von mehreren Gelehrten vermuthet, von einigen sogar durch factische Nachweisung, jedoch nur local, dargethan worden ist. Dieser Strom verbindet sich häufig mit anderen durch Induction der Luftelektricität hervorgebrachten, und daher mag es kommen, daſs man in einer langen Kette so oft einen schwächeren, ja sogar einen solchen von entgegengesetzter Richtung wahrnimmt, als in einer nicht weit vom Beobachtungsorte geschlossenen. Wenn demnach ein Blitzstrahl von einer Wolke zur Erde herabfährt, so wird dieses nicht immer durch den Umstand veranlaſst, daſs die betreffende Stelle durch Induction von Seite der Luftelektricität eine Spannung erhalten hat, sondern es ist vielleicht noch öfter das Daseyn einer selbstständigen elektrischen Erregung Schuld und es befindet sich die Stelle, wo der Schlag erfolgt, in einem Zustande, wie eine geladene Leidnerflasche, deren eine Belegung die Erde, die andere die elektrische Luftschichte vorstellt, während sich zwischen beiden eine gleichsam indifferente Luftschicht befindet, welche die Stelle der Glaswand der Flasche vertritt. Weiter fortgesetzte Beobachtungen an Telegraphen werden hierüber hoffentlich mehr Licht verbreiten.

XV. *Ueber die Krystallpolarität des Wismuths und anderer Körper, nebst deren Beziehung zur magnetischen Kraftform; von Hrn. M. Faraday.*

(Vorläufige Notiz aus den *Proceedings* der K. Gesellschaft zu London in dem *Philosoph. Magazine* 1849 *Jan. p.* 75.)

Die anomalen magnetischen Resultate, welche der Verf. oft mit kleinen, durch Giefsen in Glasröhren dargestellten Wismuthcylindern erhalten hatte, veranlafsten ihn zu einer näheren Untersuchung des Gegenstandes, welche damit endete, dafs die Erscheinungen dem krystallinischen Zustand des Metalles zuzuschreiben seyen. Wenn aus Wismuth, das auf gewöhnliche Weise krystallisirt ist, ein Krystall (oder eine Gruppe von Krystallen) genommen und im magnetischen Felde zwischen horizontalen Polen aufgehängt wird, so stellt er sich sogleich entweder in eine bestimmte Richtung oder schwingt um dieselbe, wie es eine kleine Magnetnadel thun würde. Hängt man den Krystall um, so dafs die horizontale, auf der Magnetaxe winkelrechte Linie zur vertikalen wird, so stellt sich der Krystall mit dem Maximum seiner Kraft ein. Wird er abermals umgehängt, so dafs die der Magnetaxe parallele Linie vertikal wird, so hat der Krystall alle Richtkraft verloren. Die Richtlinie, welche sich der Magnetaxe parallel zu stellen sucht, nennt der Verfasser *Magnekrystallaxe* (*Magne-crystallic axis*) des Krystalls. Sie ist streng oder beinahe winkelrecht auf der glänzendsten und vollkommensten der vier Spaltungsebenen des Krystalls, und ist dieselbe bei allen Wismuthkrystallen [1]).

Diese

1) Ich erlaube mir hier zu bemerken, dafs nach Untersuchungen des Hrn. Prof. G. Rose, die nächstens veröffentlicht werden sollen, *Wismuth* und *Antimon* dimorph sind (wie Derselbe diefs früher vom *Iridium, Osmium* und *Palladium* in d. Ann. Bd. 54, S. 537 und Bd. 55, S. 329 nachgewiesen hat), und dafs die künstlichen Krystalle dieser Metalle dem rhomboëdrischen, die natürlichen dagegen dem regelmäfsigen Systeme an-

Diese Magnekrystallaxe mag nun parallel oder winkelrecht zur Magnetaxe seyn, so wird der Krystall dennoch in beiden Fällen von einem einzelnen oder vom stärkeren Pol abgestofsen; sein diamagnetisches Verhalten ist also in keiner Weise geändert. Wird der Krystall zerbrochen oder umgeschmolzen und das Metall dem Magnete unterworfen, so zeigen sich die diamagnetischen Erscheinungen unverändert, die magnekrystallischen aber verschwunden, wegen des verworren krystallinischen Zustandes der verschiedenen Theile. Zerschlägt man einen Wismuthklumpen und liefst Bruchstücke mit einem durchweg gleichmäfsigen Krystallgefäfse davon aus, so stellen auch diese sich ein, und die Magnekrystallaxe liegt, wie zuvor, winkelrecht gegen die Hauptebene der Spaltbarkeit; die äufsere Form hat in dieser Hinsicht keine Bedeutung.

Die Wirkung findet statt, es mag der Krystall von Wismuthmassen umgeben, oder in Wasser oder Eisenvitriollösung eingetaucht seyn, und zwar scheinbar mit eben der Kraft, wie wenn ihn nichts einhüllte.

Die Lage des Krystalls im magnetischen Felde wird durch die Annäherung eines äufseren Magnets oder weichen Eisens geändert, allein, wie der Verf. glaubt, nicht wegen einer auf das Wismuth ausgeübten Abziehungs- oder Abstofsungskraft, sondern wegen einer Störung der Kraftlinien oder Resultanten der magnetischen Wirkung, durch welche sie gleichsam neue Richtungen bekommen, und da es das von ihm aufgestellte Gesetz ist: *dafs die Linie oder Axe der Magnekrystallkraft sich zu der durch den vom Krystall eingenommenen Ort gehenden Magnetcurve oder Magnetkraftlinie parallel oder tangential stellt,* so ändert der Krystall seine Lage mit jeglicher Richtungsänderung dieser Linien.

Ein gewöhnlicher Hufeisenmagnet zeigt diese Erscheinungen sehr gut. Der Verf. arbeitete viel mit einem, der

gehören. Es ist diese in sofern bemerkenswerth, als wie es scheint metallische Krystalle des letzteren Systems, wie die von Gold, Kupfer u. s. w. die neue Eigenschaft nicht zeigen, analog den nichtmetallischen Krystallen desselben Systems.

einen Anker von 30 Pfund trug; allein schon einer, der auch nur ein oder zwei Pfund trägt, ist hinreichend für manche Wirkungen. Bei Elektromagneten hat die Anwendung von Polen mit großen, ebenen, gegenüberstehenden Flächen bedeutenden Vortheil, denn dann sind die diamagnetischen Erscheinungen fast oder ganz vermieden, und es treten dafür die eigenthümlichen magnekrystallischen auf.

Die bei diesen Erscheinungen ausgeübte eigenthümliche Kraft ist weder eine anziehende noch eine abstofsende, sondern ihr distinctiver Character besteht darin, dafs sie den Krystall in eine bestimmte Lage oder Richtung zu versetzen sucht. Der Verf. unterscheidet sie überdiefs von der, welche Hr. Plücker in seiner interessanten Abhandlung über die Abstofsung der optischen Axen der Krystalle durch die Pole eines Magnets beschrieben hat [1]), dadurch, dafs diese eine aequatoriale Kraft ist, während erstere eine axiale ist.

Es wurden nun *Antimonkrystalle* einer ähnlichen Untersuchung unterworfen und zwar mit demselben Erfolg. Es giebt dabei aber gewisse andere Erscheinungen von Ruhe und Rücksprung (*revulsion*), von gleicher Art wie die in den *Experiment. Researches* §. 2309 beschriebenen [2]). Diese wurden ermittelt und ausgeschieden und die Resultate beschrieben.

Arsen erwies sich, wie Wismuth und Antimon, als richtungsfähig im magnetischen Feld.

Der die vorstehenden Resultate beschreibende Aufsatz datirt vom 23. September 1848. In einem späteren Aufsatz vom 20. Oct. 1848 setzt der Verf. seine Untersuchungen fort. Natürliche Krystalle von *Iridium* und *Osmium*, so wie auch krystallisirtes *Titan* und *Tellur* schienen magnekrystallinisch zu seyn. Krystalle von *Zink*, *Kupfer*, *Zinn*, *Blei* und *Gold* gaben keine Anzeigen davon. Dagegen erlitten Krystalle von Eisenvitriol eine sehr starke Einwirkung der neuen Art; die Magnekrystallaxe derselben ist winkelrecht gegen die beiden Ebenen des rhombischen Prismas, so dafs, wenn ein langer Krystall angewandt wird, er

1) Poggendorffs Ann. Bd 72, S. 315.
2) Ann. Bd. 69, S. 309.

sich nicht nach der Masse zwischen den Polen richtet, sondern winkelrecht gegen die sie verbindenden Linie. Andererseits hat das schwefelsaure Nickeloxyd seine Magnekrystallaxe parallel oder beinahe parallel zur Länge des gewöhnlichen Prisma. Es sind also sowohl magnetische als diamagnetische Körper durch ihren krystallinischen Zustand, nach dem angegebenen Gesetz, der Magnetkraft unterworfen. Diamant, Steinsalz, Flufsspath, Boracit, Kupferoxydul, Zinnoxyd, Zinnober, Bleiglanz und viele andere Körper gaben keine Anzeige von Magnekrystallinität.

Der Verf. ergeht sich nun in eine Betrachtung über die Natur der *Magnekrystallkraft*. Zunächst untersucht er, ob ein Wismuthkrystall genau denselben Betrag von diamagnetischer oder anderer Repulsion zeige, wenn er mit seiner Magnekrystallaxe *parallel* oder *winkelrecht* gegen die Linie der auf ihn einwirkenden Magnetkraft dargeboten wird. Zu dem Ende hing er einen Krystall entweder an einer Torsionswage oder als dreifsig Fufs langes Pendel auf. Welche Lage auch die Magnekrystallaxe haben mochte, so war doch der Betrag der Abstofsung dieselbe.

Bei anderen Versuchen ward aus Coconseide eine Vertikalaxe construirt und der untersuchende Körper rechtwinklich gegen sie als Radius befestigt. So z. B. wurde ein prismatischer Eisenvitriol-Krystall, der vier Mal so lang als breit war, mit seiner Länge als Radius an der Axe befestigt, so dafs also seine Magnekrystallaxe horizontal und tangentiell war. Nachdem dieser Krystall unter der Torsionskraft der seidenen Axe zur Ruhe gekommen war, wurde ein Elektromagnetpol so angebracht, dafs die axiale Linie der Magnetkraft, wenn man sie in Thätigkeit setzte, eine schiefe Lage hatte, sowohl gegen die Länge als gegen die Magnekrystallaxe des Krystalls. Die Folge hiervon war, dafs, wenn der elektrische Strom den Magnet umkreiste, der Krystall wirklich *zurückwich* vom Magnet unter dem Einflufs der Kraft, welche die Magnekrystallaxe der Magnetaxe parallel zu stellen suchte. Bei Anwendung eines Krystalls oder einer Platte von Wismuth zeigte sich, unter

dem Einflufs der Magnekrystallkraft, eine *Annäherung* zu dem Magnetpol. Diese Kraft ist also so stark, dafs sie sowohl die Tendenz des magnetischen Körpers zur Annäherung, als die des diamagnetischen Körpers zum Zurückweichen, umgekehrt angewandt, überwindet. Hieraus schliefst der Verf., dafs es weder Anziehung noch Abstofsung ist, was die endliche Lage des magnekrystallischen Körpers veranlafst.

Dann hält er dafür, die Kraft sey eine von dem Krystallzustand des Körpers abhängige, und deshalb verknüpft mit den ursprünglichen Molekularkräften der Materie. Er zeigt experimentell, dafs so wie der Magnet einen Krystall bewegen kann, so auch ein Krystall einen Magnet zu bewegen vermag. Ferner, dafs Wärme diese Kraft fortnimmt, kurz bevor der Krystall schmilzt, und dafs er beim Erkalten zu seinem früheren Zustand zurückkehrt. Darauf untersucht er, ob die Erscheinungen von einer ganz ursprünglichen und dem Krystall innewohnenden Kraft herrühren oder zum Theil durch magnetische und elektrische Kräfte inducirt worden seyen, und er kommt zu dem Schlufs, dafs die im magnetischen Felde sich äufsernde Kraft, die durch äufsere Einwirkungen hervortritt und die Bewegung der Masse veranlafst, hauptsächlich und fast gänzlich *inducirt* sey, freilich in einer Weise, dafs sie der Krystallkraft unterworfen ist und ihr hinzutritt, aber zugleich mit einer Steigerung der Kraft und Effecte bis zu einem Grade, welchen sie ohne Induction nicht erreicht haben würde. Diesen Theil der Kraft nennt er den *magneto-krystallinischen* (*magneto-crystallic*) im Gegensatz zu dem Namen magnekrystallisch, mit welchem er den Zustand, die Beschaffenheit oder das Vermögen (*power*) bezeichnet, welches wesentlich dem Krystall angehört.

Der Verf. hebt nun die Aufserordentlichkeit der Kraft hervor, welche er nicht auf Polarität beziehen kann, und läfst sich in gewissen Betrachtungen und Ansichten aus, die man am besten aus seinem Aufsatz selbst ersieht. Hierauf nimmt er die schon erwähnten Resultate Plücker's „*über die Abstofsung der optischen Axen der Krystalle*“ in Erwägung, und gelangt zu dem Schlufs, dafs diese Resultate und

die eben beschriebenen eine gemeinschaftliche Ursache haben. Er betrachtet dann Plücker's Resultate in Bezug auf die früher von ihm beim schweren Glase und vielen andern Körpern erhaltenen. Schliefslich ruft er aus: Wie rasch erweitert sich unsere Kenntnifs von den Molecularkräften, und wie auffallend zeigt sich immer mehr bei jeder Untersuchung die Wichtigkeit und das ungemein Anziehende derselben als ein Gegenstand des Studiums! Noch vor wenig Jahren war uns der Magnetismus eine verborgene, nur auf wenige Körper wirkende Kraft; nun wissen wir, dafs sie auf alle Körper Einflufs hat und mit der Elektricität, mit Wärme, chemischer Action, Licht und Krystallisation in innigster Beziehung steht, so wie durch diese wiederum mit den Cohäsionskräften. Beim gegenwärtigen Zustand der Dinge fühlen wir uns aufgefordert unsere Arbeiten fortzusetzen, ermuthigt durch die Hoffnung, den Magnetismus selbst mit der Schwerkraft in Verband zu setzen.

XVI. *Höhenbestimmungen in Dagestan und in einigen transcaucasischen Provinzen; von Dr. H. Abich.*

Unser unermüdliche, eben so talent- als kenntnifsreiche Landsmann H. Abich (Klaproths Enkel), der unter dem Kanonendonner, und zwischen Lagern und Gefechten ganz unbekannte Länder und Gegenden, in ihren physikalischen Verhältnifsen in das hellste Licht hervortreten läfst, hat auf das Neue durch einen Bericht* aus Tiflis, 20. Mai 1848, uns mit einer Menge Nachrichten und Uebersichten bereichert, welche eine, uns bisher kaum dem Namen nach bekannte Gegend enthüllen. Es ist die Landschaft im Innern und an der Ostseite des Caucasus, welche von den räuberischen Lesgiern bewohnt wird. Einige orographische Bemerkungen über diese Berge hatte Herr Abich schon am

16. April 1847 der Petersburger Academie übergeben, welche sie in ihrem Bulletin hat abdrucken lassen. Ein Auszug aus der, diesem Berichte beigefügten, orographischen Skizze (Siehe Taf. 1.) wird es sehr erleichtern Herrn Abich's Entdeckungen folgen zu können.

Dagestan, sowie Herr Abich es uns vorführt, ist ein sonderbar umschlossenes Land; in Südwest begrenzt es, wie mit einer unersteiglichen Mauer, der Hauptkamm des Caucasus, der hier kaum irgendwo einen Uebergang unter 10,000 Fufs Meereshöhe erlaubt. In Westen trennt sich davon das hohe *Andische* Gebirge, in Osten, gegen Derbent und dem Caspisee hin, die nicht minder hohe *Anuichsche* Wasserscheide. Beide Gebirgsreihen verbinden sich nordwärts in einem Bogen und lassen nur noch eine zwölf Fufs breite Kluft frei, durch welche der Soulack alle Wässer des umgebenen Landstrichs dem caspischen Meere zuführt, eine Spalte, sagt Hr. Abich, welche zu schliefsen gar nicht unmöglich wäre, wodurch ein grofser Theil von Dagestan zu einem grofsen See umgewandelt seyn würde. Die östliche, oder die Anuichsche Kette, besteht nun ganz aus den unteren Schichten der Kreideformation, den im südlichen Europa so sehr entwickelten Schichten des *Neocomien, Hilsthon* im nördlichen Deutschland, lower greensand der Engländer, und dieses vom Auslauf des Soulack 499 par. Fufs hoch, bis nahe an 9000 Fufs Höhe, auf dem Tschounoum. Das Andesgebirge dagegen, wie auch ein grofser Theil des Innern von Dagestan, besteht aus Thonschiefer. Krystallisirte Gesteine hat man in diesen Ketten noch niemals gesehen; am allerwenigsten Granit, der überhaupt in der ganzen Reihe des Caucasus so selten erscheint.

Herr Abich hat gar Viele dieser Berge bestiegen, mit dem Barometer in der Hand, und durch seine Vorsorge sind zugleich in Derbent, am Caspischen Meer, Beobachtungen mit sorgfältig verglichenen Barometern gemacht worden; wodurch die Höhe dieser, vorher fast gar nicht gekannten Berge, das ganze Relief des östlichen Caucasus, jetzt mit der gröfsten Deutlichkeit vor unseren Augen erscheint.

Das Barometer in Derbent stand 168 par. Fufs über dem Meere. Diese Höhe ist allen folgenden Höhenbestimmungen zugerechnet worden.

I. Höhen auf der Kette der Anuichschen Wasserscheide; vom höchsten Passe am Arachundag abwärts gegen Nordwest bis zur Soulack-Enge.

Pariser Fufs.

1. Hauptpafs von Schirag nach Chosreck unterhalb Kockmadag 8166
   Schiefer. Streichen $2\frac{1}{2}$ — 3.
2. Der Tschoukoundag, Kalkplateau, 22 Werst weiter gegen Nordwest 9018
3. Der Pafs unterhalb Tschounou zwischen Tandidorf und Courgha. Sandstein. Streichen h. $3\frac{1}{4}$ 6666
4. Rand des Erhebungsthales oder Craters von Charickzila, Kalkplateau 7665
5. Pafs unterhalb Charickzila zwischen dem Gebiet von Akouscha und dem Thale Gergela chaddi jenseits der Wasserscheide. Thonig-kalkige Mergelgeoden mit viel Versteinerungen 5447
6. Pafshöhe des niedrigen Kreidezuges bey Ullu-aja. Niedrigste Stelle des Wassertheilers . . . 4847
7. Die Höhe des Jukitau, äufserster nordwestlicher Theil der Anuichschen Wasserscheide. Kreide mit Galerit und Spatangen, h. 3. Bei der Festung Gschtrarsi h. 1, bei Temirchanshura h. $8\frac{1}{2}$ 5905

II. Höhen im Innern des Dagestanischen Ringgebirges und auf den äufseren Abhängen desselben.

1. Stadt und Festung Kumuch 4758
2. Grofser Ort Chosreck höher hinauf im Koysuthale 6534
3. Obere Theil von Akouscha 4399
4. Dorf Ulluaja 4833
5. Höhe des Tourtschidag (mitlere) 7497
6. Höhe des Tschounoum (max.) 9018
7. Pafshöhe von Kumusch nach Akouscha . . . 7183
8. Zweiter Pafs über die Kohlensandsteine . . 6642
9. Engpafs im dritten Querzuge bei Choppa . . 5140

		Pariser Fufs.
10.	Jenseits der Wasserscheide, auf dem Wege nach Chura Dorf Umra	3740
11.	Grofse Ebene. Boden eines Thales Dakas. Dirkan	3685
12.	Dorf Ogli am jenseitigen Abhange der Wasserscheide Gergebil	4605
13.	Erster Pafs des Hawjidara, Kreide	4920
14.	Zweite Stufe des grofsen Erhebungsringes	4667
15.	Der Boden des Thales des Hawji	3867
16.	Dorf Djangoutai	2067
17.	Sandsteinhügel Karaun Täppä	2470
18.	Stadt Temir Schau Schura	1502
	Festung Tscherkai am Soulack	756
	Höhe des Gudum baschi Kamm	3157
	Höhen am Schagdag-System.	
19.	Gipfel des Schagdag	13091
20.	Caucasuspafs nach Kuskaschin	10464
21.	Das höchste Dorf Kurusch	7920
22.	Dorf Kinalughi	6690
23.	Die ewigen Feuer	7834
24.	Pafshöhe zwischen Kurusch und Schagdysathal	9768
25.	Pafshöhe zwischen Kinalugh und Schagdysathal	9036
26.	Höhe der Tertiairschichten am Schagdag	6906
27.	Höhe von Cuba-Stadt	1874
28.	Höhe von Kurach	4396
29.	Höhe von Schirach Festung	7051

Der *Schachdag*, höher als der Pic von Teneriffa, liegt südwest der Stadt Cuba, in Süden von Derbent und von Samurflufs, und scheint bei weitem der höchste Berg, vom ganzen östlichen Theile des Caucasus. Dennoch gehört er nicht zum Hauptkamm dieses Gebirges, sondern zu einer Nebenkette, welche in Norden vorliegt. Es ist dieselbe Kette von unteren Kreideschichten, welche Hr. Abich in Dagestan durch die Anuichsche Wasserscheide so genau verfolgt hat. Denn er fand auf dem Gipfel des Schachdag eine von den vielen Abänderungen der Ostrea diluviana, wie sie durch Goldfus bekannt gemacht worden sind; und

Ostrea angulosa, Glfs. 23. 7., beide in weifsem feinkörnigen Dolomit, der den Gipfel bildet, und in tieferen Schichten Terebratula nuciformis und Terebratula biplicata angusta, beide so ausgezeichnet für die Schichten des *Neocomien*. In Westen vom Schachdag, und nicht weit davon entfernt, liegt der Tschalbuzdag, der nur wenig niedriger ist, und auf welchem Hr. Abich eine ganze Nerineenschicht in rothen Kalkstein fand der völlig gleich wie sie am Untersberge bei Reichenhall und bei Salzburg gefunden wird, Nerinea nobilis, Goldf. 176. 9.; sogar der rothe Kalkstein ist von diesen so entfernt liegenden Orten ganz ähnlich. Noch bestimmter als gegen Nordwest zieht sich diese Kalkkette vom Tschalbuzdag weg, über den Schachdag wohl 30 Werst gegen Südwest herunter, bis nahe zum caspischen Meere. Wie auch in Dagestan wendet der Schachdag seine mächtige Steilabstürze dem Schiefergebirge des Caucasus zu; und die Auflagerung des Kalksteins auf dem Schiefer ist hier deutlich zu sehen. Unerwartet, neu und wirklich ganz wunderbar ist hier die Entdeckung von bedeutenden Tertiairschichten am Nordabhange des Schachdag, in einer Höhe *von* 6738 *Pariser Fufs über dem Meere*. Diese Schichten sind aus ganz unveränderten Schaalen einer Mactra zusammengesetzt, die eben so bei Tarki vorkommen, in geringer Höhe über dem Meere, und deren Muscheln noch wirklich im caspischen Meere leben. So neu ist die Erhebung des Schachdag!! Zwischen dem Schachdag und dem Hauptkamm zieht sich ein Längenthal hin, in welchem das Dorf Kinalughi liegt, 6690 Fufs hoch. Ohnweit davon, in einem Querthale, befinden sich die *bedeutenden Quellen desselben Kohlenwasserstoffgases*, wie bei Baku, 7834 Fufs hoch, welche das so wenig bekannte *ewige Feuer* des Schachdag unterhalten. Das Gas tritt hier unmittelbar aus Klüften des mit den Schiefern wechselnden Sandsteins, aus einer anticlinalen Spalte. Dicht neben den Feuern, die niemals durch meteorische Ereignifse erstickt werden, stand ein üppiges Gerstenfeld, vielleicht der höchste Kornbau auf dem südöstlichen Theile des nördlichen Caucasus-Abhanges. Das

grofse und schöne Dorf Kurusch, zwischen Tschalbuz und Schachdag, 7920 Fufs hoch, baut noch vortrefflichen Roggen. Es ist sehr bemerkenswerth, dafs eine Linie von den ewigen Feuern gegen Südost in 60 Werst Entfernung die heifsen Quellen (39,5° R.) von Kunakent trifft, und in 175 Werst Entfernung die unerschöpflichen Naphta-Emanationen von Apscheron, sowie die Gasquellen der ewigen Feuer von Cyragani. In Nordwest von Tschalbuz liegen auf derselben thermischen Linie die 40° R. heifsen Quellen von Akti.

Innerhalb des weiten Gebietes, sagt Hr. Abich, welches der Gesichtskreis vom Schachdag umfafst, habe ich auf dreimonatlichen Wanderungen an keiner Stelle ein krystallinisches Gestein anstehend getroffen, und mein Hammer hat ein solches, mit Ausnahme einiger seltenen Porphyr und Grünsteingerölle im Flufsbette des Soulack, nicht berührt.

Die Naphtaquellen von Apscheron bei Baku treten aus einem Sandschiefer, der ganz dem gleich ist, der unter dem Schachdag sich fortzieht. Der Recipient der Naphta liegt daher in sehr alten Formationen. Dafs diese Quellen thermische Quellen sind, beweist ihre Temperatur; die natürliche Bodentemperatur der Halbinsel ist 12,6 R., braune Naphta aus 60—90 Fufs tiefen Brunnen hat 13,6 R. Sie liefern 70 bis 90 Pud. Naphta, wie Rheinwein durchsichtig, 15 R. Gas in einer nicht entzündeten Quelle 16,2 R. Schweflige Mineralquelle ohnweit Balachani 19,6 R., die höchste Quellenwärme auf Apscheron. 1847 gewann man aus 72 Brunnen 200,000 Pud Naphta.

Flufsgefälle des Koysu und Soulack.	Pariser Fufs	Gefälle	Auf 1 Werst
1. Erster Weiler jenseits des Passes von Schirag nach Kumuchthal ohngefährer Entstehungsp. des Koysu	7349	35 Werst	80,5 von 1—2
2. Niveau des Koysu unterhalb Kumusch . .	4422	15 Werst	61,4 von 2—3
3. Niveau des Koysu vor der Schlucht von Zudarkas	3496	20 Werst	61 von 3—4

Flufsgefälle des Koysu und Soulack.	Pariser Fufs	Gefälle	Auf 1 Werst
4. Niveau des Koysu unterhalb Gergebil, Vereinigungspunkt beider Koysu	2258	Von 4—5 50 Werst .	31
5. Niveau des Soulack bei dem Austritt aus der engen Schlucht . . .	667	Von 5—6 30 Werst .	8,9
6. Niveau des Soulack bei Tschirjourb . . .	400	Bis zum Meer 75 Werst	5,3

Der Ilkitau genannte Theil des Gümrichschen Kammes oder der Anuichschen Wasserscheide liegt 5907 Fufs hoch. Daher ist die mittlere Tiefe vom Gymrikamm bis zur Kluft des Koysu mehr als 4000 Fufs.

Fallhöhe des Samur, Rion und Araxes.

Samur.

Süd von Derbent.	Par. Ffs.	Entfernung	auf 1 Werst
1. Samur bei Rutul	4076		
2. Samur bei Akti	3284	22	36'
3. Samur bei Chasri	1766	42	35,9
4. Samur auf der Poststrafse von Cuba nach Derbent . . .	615	30	38,7
5. Meer		15 Werst	41

Rion.

	Par. Ffs.	Entfernung	auf 1 Werst
1. Fufs der Riongletscher . .	6590		
2. Rion-Niveau unter Ghebi .	4159	13	187
3. Vereinigung der Flüsse von Glola und Ghebi	3518	7	91
4. Rion bei Uztere	2914	5	120
			Thalenge
5. Rion bei Oni	2499	11	593
6. Rion bei Alpana	1110	48	28,9
7. Rion bei Koutais	416	35	19,8
8. Rion bei Wardzike . . .	200	13	14,5
9. Rion-Mündung bei Poti . .	0	116	1,95

Araxes.

	P. Fſs.	Entf.	aufl Werst	
1. Bei Kagisman . .	3589			
2. Bei Kulpi . . .	2844	46	16,2	
3. Araxes unweit Amurat	2500	44	7,8	Austritt in die Ebene.
4. Araxes bei Degma Dagno	2428	76	1	
5. Araxes bei Scharur Quar	2343	22	3,8	
6. Araxes bei Karmizwank	2213	62	2,1	Eintritt in die Enge I.
7. Araxes bei Ordubad	1842	56	6,6	Eintritt in die Enge II.
8. Araxes bei Migri .	1511	22	15	

Mittlere Höhe der Araxes-Ebene 2464 Fuſs.

Das Observatorium in Tiflis liegt 1323 Par. Fſs. hoch. Natschischschivan 2630 Fſs. Ordubad 2422 Fſs. Eriwan 2978 Fſs.

Obschon die Beobachtungen, welchen diese Höhenbestimmungen zum Grunde liegen, mit Genauigkeit und mit verglichenen Instrumenten angestellt worden sind, können sie doch nur wegen Entfernung der verglichenen Beobachtungsorte als Annäherungen betrachtet werden. Am sichersten darf man die Araxesbeobachtungen ansehen.

Höhen in Ghilan. Persien.

		Pariser Fuſs.
1.	Höherer Paſs auf dem Wege von Lenkoran nach Ardebil	6649
2.	Zweiter Paſs über der Karassou-Ebene . .	6403
3.	Dorf Mistan auf dem Grunde des Erhebungsthals zwischen beiden Pässen	5399
4.	Dorf Achmas am Ufer des Karasu auf der Ardebil-Hochebene	4011
5.	Stadt Ardebil. Mittel aus einer Reihe correspondirender Beobachtungen	4235
6.	Höchster Ort am Abhang des Sabalon den ich erreichte. Ataschgar. Weg nach Tabris .	5551
7.	Auf dem Rande des Rundthales von Astaru, Paſs des Weges von Ardebil zum Meere .	5115

Diese Höhenbestimmungen beruhen auf correspondirenden Beobachtungen in Lenkoran, welche die dortige meteorologische Station lieferte, die ich (Abich) im October eingerichtet hatte. Indem ich dieser Liste noch das Dorf Sarein hinzufüge, in 5051 Fufs Höhe, am südöstlichen Abhange des Sabalan, bezeichne ich eine Stelle, wo das Phänomen der heifsen Quellen die Nähe der Vulcanität vorzugsweise verräth. Sie tritt hervor am ganzen Umkreis des Sabalan (über Ardebil) mit einer Intensität, wie ich Aehnliches in Transcaucasien bisher noch nirgends gesehen habe. Die Temperatur der Quellen von Sarein liegt zwischen 37° und 35° R. Ganze Bäche heifsen Wassers entströmen dem Boden und den Abhängen eines flachen, in Trachyttuff und Conglomerat eingesenkten Thales. Sie vereinigen sich zu einem kleinen Flusse, der zahlreiche Mühlen treibt und noch nach 2 Werst eine Temperatur von 25° R. besitzt. Das Wasser wurde unter heftiger Entwickelung von kohlensaurem und Stickgas emporgetrieben. In einem der Teiche, welche Thiere und Menschen tagtäglich Sommer und Winter in ganzen Schaaren beleben, sah ich die, wohl bis zu einem Viertelfufs aufbrausenden, Gasentwickelungen mehrere Male die Hälfte der Oberfläche des Teiches von 75' Länge und 65' Breite einnehmen. Wichtig ist der Zusammenhang, der zwischen diesen Quellen und den *Erdbeben* stattfindet, welche in wirklich periodischer Wiederkehr das Ardebilsche Hochland von zwei zu zwei Jahren heimsuchen. Im October 1848 nöthigte ein undulatorisches, eine ganze Stunde lang anhaltendes, Erdbeben alle Einwohner von Ardebil die Stadt zu verlassen. Sogleich stieg die Wärme der Quellen so bedeutend, dafs der freie Eintritt in die Bassins völlig gehindert war. Die grofsen Quellen konnten nur an den Rändern, nicht in der Mitte benutzt werden, wo die aufsteigenden Gasblasen ihr Volumen verdoppelt hatten und die Temperatur-Erhöhung zu bewirken schienen. Ein Kind, welches zu tief hineingetrieben wurde, starb an der Verbrühung. Die Erhöhung der Quellentemperatur dauerte 4 Monat, bis allmälig der ursprüngliche

Zustand sich wiederherstellte. Von Sarein zählt man aufwärts in nordwestlicher Richtung, längst des Fuſses des Sabulan (eines Berges, der sich mit den ausdrucksvollsten Formen eines Erhebungskraters, dem Ararat gleich, aus der Ardebilschen Hochebene erhebt) auf einer Erstreckung von etwa 50 Werst, noch 5 Quellen, welche denen von Sarein kaum etwas nachgeben. Sie heiſsen Sardawa, Kottursü, Gestibölugk, Bourtschli, Ylandji. Die Wasser von Kottursü sind schwefelhaltig und müssen freie Säure besitzen, da alle Gewebe in diesem Wasser Löcher bekommen und auseinanderfallen.

Auf meiner Rückreise gelang es mir den wissenschaftlichen Eifer des Dr. Bootz in Schamachie auch auf meteorologische Beobachtungen zu leiten, wozu ich ihm meine guten Instrumente zurückliefs. Es war das vierte Institut, welches mir vergönnt war, auf diese Art in Transcaucasien zu Stande zu bringen.

Welches wichtige, welches höchstbelehrende Werk wird nicht, nach so unermüdeten und verständigen Untersuchungen, Herr Abich uns über den Caucasus liefern! Wie sehr der gröfsten Aufmerksamkeit der Kaiserl. Petersburger Academie der Wissenschaften würdig, welche glücklicherweise Herrn Abich auch nicht fehlt.

XVII. *Bemerkungen zu dem Aufsatz des Herrn Schoenbein „über die Erzeugung des Ozons durch Phosphor"*[1]; *von N. W. Fischer.*

In meinem Aufsatz über das Leuchten des Phosphors, welchen ich im J. 1845 in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. XXXV veröffentlicht habe, heifst es S. 351 f. in Hinsicht des Verhaltens aller angeführten Luftarten (Stickstoff,

1) In diesen Ann. Bd. 75. S. 367.

Wasserstoff, Kohlensäure etc.) zur atmosphärischen Luft, nachdem der Phosphor darin bis zum Verlöschen geleuchtet hat.

„Wird die Flasche oder der Cylinder etc., in welcher der Phosphor bis zum Verlöschen geleuchtet hat, nach einiger Zeit in der Luft geöffnet oder aus dem Sperrwasser gezogen, so füllt sich der ganze innere Raum mit einer hellleuchtenden Atmosphäre, die nach kurzer Zeit wieder verlischt. Diese überraschende Erscheinung findet gleich gut statt, wenn der Phosphor noch in dem Gefäfse sich befindet, oder wenn er zuvor herausgenommen worden ist. Im ersteren Fall jedoch wird mit der leuchtenden Atmosphäre der Phosphor selbst wieder leuchtend. Man kann daher, wenn der Phosphor darin bleibt, zu wiederholten Malen dieses schöne Phänomen hervorbringen, da immer nach einiger Zeit, nachdem der Phosphor zu leuchten aufgehört, eine solche Phosphoratmosphäre sich bildet, die in Berührung mit der atmosphärischen Luft leuchtet u. s. w. Wie angegeben, findet diese Erscheinung in allen Luftarten statt, in welchen der Phosphor bis zum Verlöschen geleuchtet hat, so wie natürlich auch in allen diesen Luftarten (Wasserstoff, Stickstoff etc.), die vorher vollkommen von Sauerstöff befreit worden sind und in denen daher gar kein Leuchten stattgefunden hat, ausgenommen in Sauerstoffgas: doch ist diese Erscheinung am schönsten beim Wasserstoffgas, in dem zugleich beim leisesten Lüften des Phosphors ein blitzähnliches Entzünden entsteht, welches sich der ganzen Atmosphäre mittheilt“.

In dem angeführten Aufsatz von Schoenbein wird S. 371 aufgestellt:

„Führt man in Flaschen mit reinstem Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt, Phosphorstangen von reiner Oberfläche ein etc., so bemerkt man an ihnen einen starken Phosphorgeruch etc. Sind die erwähnten Flaschen luftdicht verschlossen und die Gase völlig sauerstofffrei, so bleiben sie vollkommen durchsichtig und nebelfrei, öffnet man sie aber einen Augenblick, so dafs ein wenig Luft

eingeführt wird, oder läfst man einige Blasen Sauerstoff eintreten, so erfüllen sich augenblicklich die Gefäfse mit weifsen dicken Nebeln, und stellt man den Versuch im Dunkeln an, so bemerkt man beim Eintritt der Luft in den Flaschen eine leichte gelbe Flamme".

Ich halte es für Pflicht gegen die Leser dieser Annalen, diese Angabe von Schoenbein im J. 1848 mit der Meinigen vom J. 1845 zusammenzustellen.

XVIII. *Wirkliche Farbe der Sonne und ihrer Flecke; von J. E. Busolt.*

Seit langer Zeit mit Beobachtung der Sonnenflecke beschäftigt, trat der Wunsch ein, dieselben nicht in der veränderten Farbe, welche die farbigen Blendgläser des Oculars erzeugen, sondern im wahren Lichte zu erkennen. Um diesen Zweck zu erreichen, liefs ich zuerst das Bild durch das gewöhnlich farblose Ocular auf weifses Papier, dann aber auf eine von einem Spiegel abgegossene Scheibe des feinsten Gypses fallen. Ein Plössel'sches dialytisches Fernrohr von 34" Oeffnung liefs bald erkennen, dafs die Flecke violett erscheinen. Welch herrliches Bild gewährte aber das grofse Instrument der Königsberger Sternwarte. Der 6 füfsige Heliometer liefs auf's Deutlichste Folgendes erkennen. Die Flecke sind auf's schönste dunkel violett, umgeben von einem prächtig gelben Hofe, welcher wieder von einem grofsen verschwimmenden hellgelben umgeben ist. Die Sonne selbst zeigt eine farblose Grundfläche, welche durchweg hell violett gesprenkelt ist.

1849. ANNALEN №. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVI.

I. *Ueber die Natur derjenigen Bestandtheile der Erdatmosphäre, durch welche die Lichtreflexion in derselben bewirkt wird; von R. Clausius.*

Es ist eine bekannte Eigenschaft unserer Atmosphäre, dafs sie nicht absolut durchsichtig ist, sondern das Licht bedeutend schwächt, und daher z. B. die Sonne an der Erdoberfläche weniger hell erscheinen läfst, als ein Beobachter ausserhalb der Atmosphäre dieselbe sehen würde. Diese Schwächung wird, wenigstens grofsentheils, durch eine überall in der Atmosphäre stattfindende Reflexion bewirkt, was man aus der Menge des reflectirten Lichtes, welches die Atmosphäre der Erdoberfläche zusendet, schliefsen kann; denn dafs das Licht, mit dem das Himmelsgewölbe uns leuchtet, wirklich *reflectirtes* seyn mufs, ist schon an sich ziemlich klar, und wird noch durch die in neuerer Zeit an demselben entdeckte Polarisation bis zur Gewifsheit bestätigt.

Dabei bleibt nun aber noch die Frage nach der eigentlichen Ursache dieser im Innern der Atmosphäre vorgehenden Reflexion, und die Beantwortung derselben würde von doppeltem Interesse seyn. Einerseits nämlich mufs den theoretischen Untersuchungen, welche man etwa über die Stärke und Art der Reflexion anstellen will, die Kenntnifs ihrer Ursache zu Grunde liegen [1]), andererseits würde diese Kenntnifs auch bei manchen sonstigen Betrachtungen über die Atmosphäre von Nutzen seyn, und namentlich einen wis-

1) In zwei früheren Abhandlungen (Crelle's Journ. B. 34 und 36, und im Auszuge diese Annalen Bd. 72), in welchen ich versucht habe, diese Erscheinungen einer mathematischen Rechnung zu unterwerfen, habe ich die Ansicht, welche hier näher begründet werden soll, vorläufig als Hypothese aufgestellt.

senschaftlichen Zusammenhang zwischen ihren optischen und meteorologischen Erscheinungen begründen.

Es sind über diesen Gegenstand, welcher auch nahe mit der blauen Farbe des Himmels und der Morgen- und Abendröthe zusammenhängt, von vielen Physikern mannigfache Vermuthungen ausgesprochen, doch wurde keine derselben hinlänglich begründet, um allgemeine Anerkennung zu finden, und es herrschen daher noch jetzt sehr verschiedene und unbestimmte Ansichten darüber. So sehr es demnach auch scheinen möchte, als ob eine Entscheidung dieser Frage nach dem bisherigen Zustande der Wissenschaft nicht möglich wäre, und dazu vielmehr erst wesentlich neue Beobachtungen erwartet werden müfsten, so glaube ich dennoch, dafs man schon aus den allgemein bekannten Thatsachen Schlüsse ziehen kann, welche zu einer ganz bestimmten Annahme führen, und dieselbe als die fast einzig mögliche hinstellen. Diese Schlüsse bilden den Zweck der nachfolgenden Betrachtungen.

Zunächst ist klar, dafs nicht etwa die verschiedenen Luftschichten wegen des Unterschiedes in ihrer Dichtigkeit diese Reflexion bewirken. Da nämlich die Gränzflächen solcher Schichten, sofern man sich dieselben als bestimmt gesondert denkt, nahe unter sich und mit der Erdoberfläche parallel sind, so könnten diese Flächen das Sonnenlicht nur nach bestimmten Richtungen reflectiren, welche sogar die Erdoberfläche niemals treffen würden, so dafs der Himmel durchaus dunkel erscheinen müfste. Aus dem wirklich stattfindenden Umstande, dafs man an jedem Punkte der Erdoberfläche aus allen Richtungen her Licht empfängt, kann man vielmehr sogleich schliefsen, dafs überall in der Atmosphäre reflectirende Flächen von allen möglichen Richtungen vorkommen. Man mufs sich also durch die ganze Atmosphäre unzählige Massen zerstreut denken, deren Dichtigkeit von der der Umgebung abweicht, und an deren Gränzflächen daher die Reflexion vor sich geht.

Ob diese Massen fremde, in der Atmosphäre schwebende Körperchen sind, oder ob sie die Bestandtheile der

Atmosphäre selbst bilden, bleibe vorläufig dahingestellt; nur Eine Frage mufs sogleich aufgeworfen und beantwortet werden, nämlich: ob diese Massen durchsichtig oder undurchsichtig sind. In letzterer Beziehung könnte man vielleicht als möglich anführen, dafs kleine undurchsichtige, aber an ihrer Oberfläche stark reflectirende Körperchen wie ein Staub in der Atmosphäre schwebten, und obwohl sie ihrer Kleinheit wegen einzeln nicht wahrnehmbar seyen, doch durch ihre Menge die Atmosphäre bedeutend trüben, und eine merkliche Reflexion hervorbringen könnten. Gegen eine solche Annahme läfst sich aber so Vieles einwenden, und es ist von vorne herein so unwahrscheinlich und unerklärlich, dafs dergleichen Massen, die sich wenigstens in optischer Beziehung wie polirte Metalle verhielten, in der Atmosphäre, und zwar in allen Regionen ziemlich gleichmäfsig, vertheilt seyn sollten, dafs man davon wohl ohne Weiteres absehen kann. Ja man kann vielleicht noch bestimmter sagen, dafs von *fremden* Körpern wohl nur das Wasser, als Niederschlag aus den Dünsten, in hinreichender Menge in der Luft vorhanden seyn kann, um eine so bedeutende Reflexion zu bewirken.

Nimmt man demnach an, dafs die Massen, welche die Reflexion in der Atmosphäre verursachen, *durchsichtig* seyen, so ist damit ein wichtiger Ausgangspunkt für die Betrachtungen gewonnen. Alsdann wird nämlich von jedem Strahle, der eine solche Masse trifft, ein Theil an der Vorder- und Hinterfläche reflectirt, ein anderer aber hindurchgelassen, und dieser wird bei seinem Ein- und Austritt gebrochen, wenn er nicht zufällig senkrecht auf die Flächen fällt. Im Allgemeinen mufs man also annehmen, dafs die Strahlen, welche eine solche Masse durchdrungen haben, nicht mehr ihre ursprüngliche Richtung verfolgen, sondern mehr oder weniger aus derselben abgelenkt sind, und dadurch müfste in dem ganzen, durch die Atmosphäre gehenden Lichte eine Zerstreuung eintreten, die sich der Beobachtung nicht entziehen könnte. Nun ist es aber, wenn man von einzelnen besonderen Erscheinungen, wie die astronomische Strahlen-

brechung, deren Gründe hinlänglich erklärt sind, absieht, bekannt, dafs sich das Licht durch die Atmosphäre geradlinig fortpflanzt, denn nur dadurch ist es möglich, dafs wir die Gegenstände genau und am richtigen Orte sehen. Es kommt also darauf an, zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen sich die mit der Reflexion nothwendig verbundene Brechung mit dieser bekannten Thatsache in Einklang bringen läfst.

Es möge hier die Annahme, auf welche oben hingedeutet wurde, gleich näher bezeichnet werden, um vorläufig nachzuweisen, dafs durch sie jener Einklang vollständig hergestellt wird: dafs sie also *zulässig* ist. Die weiteren Untersuchungen müssen dann allgemeiner geführt werden, und wenn sich dabei ergiebt, dafs alle übrigen Annahmen unmöglich, d. h. mit der geradlinigen Fortpflanzung des Lichtes unvereinbar sind, so folgt daraus auch die *Nothwendigkeit* der ersten Annahme.

Denkt man sich nämlich die Gestalt der Massen von der Art, dafs für jeden Lichtstrahl, welcher eine derselben durchdringt, die Vorderfläche an der Stelle des Eintritts und die Hinterfläche an der Stelle des Austritts parallel sind, so wird der Strahl jedesmal in die Richtung, aus welcher er durch die erste Brechung abgelenkt wurde, durch die zweite wieder zurückgebracht. Während also die beiden Reflexionen an der Vorder- und Hinterfläche sich addiren, heben sich die Brechungen auf, und der hindurch gelassene Theil des Lichtes setzt seinen Weg in unveränderter Richtung fort. Damit nun diese Bedingung erfüllt werde, müfste man annehmen, alle reflectirenden Körperchen hätten die Gestalt von möglichst dünnen Platten mit parallelen Gränzflächen. Zwar könnte eine solche Annahme auf den ersten Blick etwas gezwungen erscheinen, doch bei näherer Betrachtung der Umstände sieht man, dafs sich dergleichen Körper in der Atmosphäre ganz natürlich und von selbst darbieten. Indem sich nämlich durch den Niederschlag der Dünste Wasserbläschen bilden, die dann in

der Luft schwebend bleiben, so liegt es nahe, anzunehmen, dafs selbst bei heiterem Wetter noch einige, wenn auch nur sehr feine Bläschen vorhanden sind. Ein solches Bläschen besteht aus einem in sich zusammenhängenden Wasserhäutchen, welches von zwei parallelen Kugelflächen begränzt wird, und erfüllt also die obige Bedingung um so vollkommener, je feiner es ist. Somit wird die geradlinige Fortpflanzung des Lichts durch feine Wasserbläschen fast gar nicht gestört, während die Reflexion bedeutend ist, da jeder Strahl bei Durchdringung eines derselben vier Gränzflächen trifft, so dafs eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge schon hinreichen würde, um die ganze in der Atmosphäre stattfindende Reflexion zu bewirken. — Die erwähnte Annahme, besteht also darin, *dafs die Reflexion in der Atmosphäre durch Wasserbläschen verursacht werde*, und sie hat sich zunächst in soweit bewährt, dafs sie eine genügende Erklärung jener Erscheinungen darbietet.

Wir wenden uns nun zu der allgemeineren Betrachtung von Massen, deren Gränzflächen nicht parallel, sondern irgendwie gegen einander geneigt sind, um die von denselben bewirkte Lichtzerstreuung zu bestimmen und mit der Wirklichkeit zu vergleichen.

Man kann bei solchen Massen entweder annehmen, dafs alle möglichen Neigungen ohne Unterschied vorkommen, oder dafs bestimmte Neigungen nach irgend welchen Gesetzen vorwalten. Der letztere Fall würde natürlich auch eigenthümliche Lichterscheinungen am Himmel zur Folge haben, wie sich z. B. aus der Annahme von Eiskrystallen, deren Neigungswinkel in überwiegender Mehrheit die Gröfse von 60° haben, die Erscheinungen der Höfe und Nebensonnen erklären lassen. Es würde indessen überflüssig seyn, auf dergleichen besondere Fälle hier näher einzugehen; vielmehr wird deren Unmöglichkeit ebenfalls einleuchten, wenn man die erstere Annahme, dafs alle möglichen Neigungswinkel vorkommen, vollständig untersucht hat. Diese wollen wir daher beibehalten, und um jede besondere Annahme

auszuschliefsen, feststellen: *dafs die Gestalt der reflectirenden Massen und daher auch die Lage ihrer Gränzflächen ganz willkührlich und dem Zufall unterworfen sey.*

Was nun aber die Wirkungen von einer grofsen Anzahl ganz willkührlich geformter Körper betrifft, so lassen sie sich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit auf die von ebenso vielen *Kugeln* von entsprechender Gröfse zurückführen. Betrachtet man nämlich zuerst die Vorderflächen, wo die Strahlen eintreten, so mufs man bei den willkührlichen Körpern der Wahrscheinlichkeit nach annehmen, dafs Flächen von allen möglichen Richtungen in gleichem Verhältnisse vorkommen. Dasselbe gilt bei den Kugeln schon für jede einzeln, denn das ist eben das Wesen der Kugelfläche, dafs ihre Krümmung überall gleich stark ist, und somit die Flächen-Elemente, welche den verschiedenen Richtungen angehören, dieselbe Gröfse haben. — In Bezug auf die Hinterflächen tritt dagegen ein Unterschied ein. Bei den willkührlichen Körpern ist die Richtung derselben, unabhängig von der der Vorderflächen, wiederum ganz zufällig. Statt dessen hat bei der Kugel die Hinterfläche an der Stelle, wo sie von dem eingedrungenen Strahle getroffen wird, gegen diesen dieselbe Lage, wie die Vorderfläche, da jede Sehne in der Kugel die Oberfläche unter zwei gleichen Neigungswinkeln trifft. Es fragt sich demnach, welchen Einflufs diese besondere Eigenschaft der Kugel auf die Gesammtreflexion und Gesammtzerstreuung ausübt.

Bei der Reflexion ist dieser Einflufs nicht wesentlich. Ist nämlich die an den Vorderflächen reflectirte Lichtmenge bei Kugeln im Ganzen ebenso grofs, wie bei willkührlichen Körpern, so kann man dasselbe auch bei der zweiten Reflexion an den Hinterflächen, und ebenso bei der dritten, vierten u. s. w., welche noch im Innern der Körper vorgehen, jede für sich betrachtet, annehmen; wenigstens, sofern man von der Schwächung, welche der Strahl schon durch die vorhergehenden Reflexionen erlitten hat, absieht. Da nun alle diese reflectirten Lichtmengen einfach addirt werden müssen, so folgt daraus, dafs auch die

ganze Lichtmenge, welche von einer grofsen Anzahl willkührlicher Körper reflectirt wird, nahe gleich derjenigen ist, welche von derselben Anzahl Kugeln von entsprechender Gröfse reflectirt werden würde.

Anders bei der Brechung. Hier tritt noch der wesentliche Umstand hinzu, dafs bei der Kugel die zweite Brechung bei jedem Strahle genau in demselben Sinne weiter geht, in welchem die erste geschehen ist, während bei willkührlichen Körpern die zweite Brechungsebene eine beliebige Lage gegen die erste haben kann. Dieser Unterschied läfst sich jedoch auf bestimmte Zahlenverhältnisse zurückführen. Denkt man sich z. B. die beiden einzelnen Ablenkungen klein genug, um den Winkel für den Sinus setzen zu können, so überzeugt man sich leicht, dafs der Durchschnittswerth der doppelten Ablenkung bei der Kugel sich zu dem bei willkührlichen Körpern wie $2:\sqrt{2}$ verhält, und wenn die Ablenkungswinkel nicht so klein sind, so tritt ein anderes ähnliches Verhältnifs ein.

Wenn man diesen bei der Brechung stattfindenden Unterschied berücksichtigt, so braucht man nur die Wirkungen von kugelförmigen Körpern zu betrachten, ohne dadurch eine beschränkende Annahme über die wahre Gestalt der vorhandenen Körper zu machen, und es ist somit nicht einmal nöthig, den Umstand, dafs in vielen Fällen, wo sich einzelne Massen frei aus anderen absondern, die Kugelform auch in der That die wahrscheinlichste ist, in Anschlag zu bringen.

Es sey demnach im Folgenden angenommen, dafs die Lichtreflexion in der Atmosphäre dadurch bewirkt werde, dafs in derselben viele durchsichtige kugelförmige Körper schweben. Alsdann läfst sich die mit der Reflexion verbundene Brechung und Zerstreuung genau berechnen.

Bei diesen Betrachtungen macht es nun einen wesentlichen Unterschied, *ob man die Brechkraft der Kugeln gegen das umgebende Mittel als einigermafsen bedeutend, oder ob man sie als sehr geringe, d. h. das Brechungsverhältnifs als sehr nahe* $=1$ *annimmt.* Im ersteren Falle läfst

sich schon durch eine bloſse Ueberschlags-Rechnung zeigen, daſs dadurch Erscheinungen bedingt werden, die soweit von der Wirklichkeit abweichen, daſs man diese Annahme sogleich völlig verwerfen muſs; während dagegen der letztere Fall eine etwas nähere Untersuchung fordert.

Um den ersteren Fall abzumachen, wollen wir z. B. annehmen, es befänden sich in der Atmosphäre solide *Wasser*kugeln, so daſs wir es mit dem Brechungsverhältnisse 1,333 [1]) zu thun haben. Mit Hülfe dieses Werthes und der Fresnel'schen Reflexionsformeln, kann man berechnen, wieviel von dem Lichte, welches, etwa von der Sonne kommend, auf solche Kugel fällt, von dieser an der Vorder- und Hinterfläche reflectirt wird. Man findet dabei den Werth 0,12, wenn man die auffallende Lichtmenge mit 1 bezeichnet. Nun haben schon früher Bouguer und Lambert Versuche darüber angestellt, wieviel das Licht bei heiterem Wetter auf seinem Wege durch die Atmosphäre an Intensität verliert. Wenn man die Lichtstärke, mit welcher die Sonne auſserhalb der Atmosphäre erscheinen würde = 1 setzt und man denkt sich nun die Sonne im Zenith stehend, so daſs die Strahlen die Atmosphäre gerade senkrecht durchlaufen, so ist die Intensität, mit der das Licht an der Erdoberfläche anlangt,

nach Bouguer = 0,81,
nach Lambert = 0,59,

und es sey statt dieser sehr von einander abweichenden Zahlen der Mittelwerth 0,75 genommen, so daſs also der Verlust, den das Licht erlitten hat, = 0,25 ist. Soll nun dieser Verlust durch Reflexion an Wasserkugeln bewirkt seyn, so ergiebt sich durch Vergleichung mit der oben angeführten Zahl 0,12, daſs so viele derselben vorhanden seyn müssen, daſs auf dem Wege senkrecht durch die Atmosphäre jeder Strahl durchschnittlich ihrer zwei trifft. Daraus folgt sogleich weiter, daſs, wenn die Sonne nicht im Zenith, sondern etwa im Horizonte stände, wo der Weg des Lichtes durch die Atmosphäre 35mal gröſser ist, dann

1) Nach Becquerel und Cahours.

jeder Strahl durchschnittlich 70 Wasserkugeln durchdringen müfste.

Bei der Schätzung der durch diese Kugeln bewirkten Lichtzerstreuung wollen wir den Weg des Lichtes in der Atmosphäre nur als so grofs betrachten, dafs jeder Strahl durchschnittlich Eine Kugel treffe.

Um die Untersuchung zu vereinfachen, sey vorläufig noch bestimmter angenommen, dafs jeder Strahl auf seinem Wege nicht nur *durchschnittlich,* sondern *genau* Eine Kugel treffe. Dann mufs das gesammte Licht nach Durchlaufung dieses Weges gerade so zerstreut seyn, wie jeder Theil, der eine einzelne Kugel durchdrungen hat, für sich betrachtet. Diese Zerstreuung läfst sich mittelst des gewöhnlichen Brechungsgesetzes leicht bestimmen, wenn man die Fresnelschen Reflexionsformeln zu Hülfe nimmt, um das reflectirte Licht in Abzug zu bringen. Das Lichtbündel nämlich, welches parallel auf die Kugel auffällt, wird nach Durchdringung derselben nahe in Kegelform auseinandergehen, aber so, dafs die Intensität des Lichtes in der Axe des Kegels, welche die Fortsetzung der Richtung der ankommenden Strahlen bildet, am stärksten ist, und um so mehr abnimmt, je weiter das Licht von dieser ursprünglichen Richtung abgelenkt ist. Bezeichnet man die Intensität in der Axe mit 1, so erhält man für die Intensitäten (J), welche den verschiedenen Ablenkungswinkeln (γ) entsprechen, die folgenden Zahlen:

γ	0	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
J	1	0,98	0,83	0,54	0,28	0,14	0,06	0,03

Man würde also unter den gemachten Voraussetzungen statt im Zenith die scharf begrenzte Sonnenscheibe auf einem verhältnifsmäfsig dunkeln Hintergrunde zu erblicken, einen grofsen hellen Raum zu sehen glauben, welcher sich vom Zenith mit sehr allmälig abnehmender Helle bis über 60° herab erstreckte.

Nun müssen wir noch die vorher gemachte Beschränkung, dafs jeder Strahl auf seinem Wege *genau* Eine Kugel treffe, fallen lassen und untersuchen, wie sich das Resultat

ändert, wenn wir Eins nur als Durchschnittszahl festhalten. Es wird also angenommen, die Anzahl der vorhandenen Kugeln reiche gerade aus, um dem Lichte, falls man sie auf die gehörige Weise anordnen könnte, den Weg so zu versperren, dafs jeder Strahl genau Eine derselben durchdringen müfste; diese Kugeln seyen aber ohne bestimmte Ordnung willkührlich durch die Atmosphäre zerstreut. Dann würden natürlich viele Strahlen ganz frei passiren und andere dafür mehr als Eine Kugel treffen, und es kann nach den Grundsätzen der Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, wie sich die Theile des gesammten Lichts, welche *keine, eine, zwei, drei* u. s. w. Kugeln träfen, zu einander verhalten müfsten. Sey nämlich A die ganze zu betrachtende Lichtmenge, und e die Basis der natürlichen Logarithmen, also:

$$e = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2.'} + \frac{1}{3.'} + \ldots\ldots = 2{,}71828\ldots.$$

so erhält man folgende Werthe:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Lichtmenge, welche keine Kugel trifft} & = \frac{A}{e} & = A.0{,}3679 \\ \text{— — eine — —} & = \frac{A}{e}\cdot\frac{1}{1} & = A.0{,}3679 \\ \text{— — zwei — —} & = \frac{A}{e}\cdot\frac{1}{2.'} & = A.0{,}1839 \\ \text{— — drei — —} & = \frac{A}{e}\cdot\frac{1}{3.'} & = A.0{,}0613 \end{array}\right\} . \quad (1)$$

u. s. w.

Demnach würde von dem ganzen von der Sonne kommenden Lichte etwas über ein Drittel allerdings seinen Parallelismus beibehalten, dagegen ein zweiter ebenso grofser Antheil die oben angegebene, und das übrige Licht noch gröfsere Zerstreuungen erleiden.

Solche Zerstreuung findet in der Wirklichkeit durchaus nicht statt, und doch ist dieselbe noch viel zu klein berechnet, da wir von dem kleinstmöglichen Wege des Lichtes nur die Hälfte genommen haben. Man sieht also, dafs die Annahme, als werde die Lichtreflexion in der Atmosphäre durch solide Wasserkugeln bewirkt, gänzlich verworfen *werden mufs.*

Denkt man sich nun statt des Wassers eine Masse von geringerer Brechkraft, indem man dafür die Anzahl der Körper vermehrt, so erhält man freilich bei derselben Gesammtreflexion doch eine schwächere Zerstreuung als vorher. So lange man indessen die Brechkraft noch als einigermafsen erheblich voraussetzt, kann man sich immer noch durch Anwendung der vorigen Betrachtungen von der Unrichtigkeit überzeugen, und es bleibt also nur noch der letzte der oben angeführten Fälle näher zu untersuchen, wenn nämlich *das Brechungsverhältnifs der Massen gegen das umgebende Mittel als sehr nahe gleich* 1 *angenommen wird.*

Man könnte sich in dieser Beziehung, indem man den Grund der Reflexion nicht in fremden Körpern, sondern in der Constitution der Luft selbst suchte, etwa vorstellen, dafs dieselbe aus einzelnen, durch leere Räume von einander getrennten Massen bestehe, so dafs ein Lichtstrahl abwechselnd aus dem Leeren in materielle Massen und umgekehrt übergehen müsse. Oder man könnte glauben, dafs die Mischung von Stickstoff und Sauerstoff, so innig sie auch erscheine, doch nicht vollkommen genug sey, um eine homogene Masse zu bilden, sondern vielmehr ein fortwährender Uebergang aus Sauerstoff in Stickstoff und umgekehrt stattfinde. Jeder solcher Uebergang würde bei der geringen Verschiedenheit zwischen den Brechungscoëfficienten von Stickstoff und Sauerstoff, nur eine sehr schwache Reflexion bewirken, aber durch die unzählige Wiederholung dieses Processes könnte die Totalreflexion in der Atmosphäre dennoch die wirklich beobachtete Gröfse erreichen.

Wir wollen nun, ohne auf die Wahrscheinlichkeit irgend einer solchen besonderen Annahme einzugehen, nur an der Bedingung festhalten, dafs die reflectirenden Massen eine sehr geringe Brechkraft haben.

Um die durch diese Massen bewirkte Zerstreuung zu untersuchen, ist es zunächst nöthig, für die reflectirende und zerstreuende Kraft der Atmosphäre bestimmte Ausdrücke zu gewinnen. Diese Ausdrücke werden sehr vereinfacht, wenn man annimmt, dafs gleiche dicke Luftschichten in allen Regionen der Atmosphäre auch gleiche Wirkungen auf das

Licht hervorbringen. Das ist nun zwar in der That nicht der Fall, weil die Luft oben dünner ist, als unten; man kann sich aber die Atmosphäre so zusammengedrückt denken, dafs sie überall dieselbe Dichtigkeit habe, wie an der Erdoberfläche, und wenn man dann auch die reflectirende und zerstreuende Kraft als überall gleich stark betrachtet, so lassen sich beide durch einfache Constante ausdrücken.

Indem ein ursprünglich paralleles Lichtbündel die Atmosphäre durchdringt, wird es allmälig immer mehr geschwächt, und breitet sich zugleich immer weiter kegelförmig aus. Beide Wirkungen geschehen eigentlich sprungweise an den Vorder- und Hinterflächen der einzelnen Massen. Da aber jede Masse nach der Voraussetzung nur einen sehr geringen Einflufs übt, und die Wirkungen erst durch die häufige Wiederholung bedeutend werden, so kann man sie auch als *stetig* mit der Länge des Weges wachsend ansehen, wodurch man den Vortheil gewinnt, die Differentialrechnung anwenden zu können.

Sey also ds ein Wegelement, und die Intensität des Lichtes zu Anfang desselben $= J$, so kann der Verlust an Intensität, den das Licht auf dieser Strecke ds erleidet, mit

$$J . h\, ds$$

bezeichnet werden, und dann ist h die Constante, welche die reflectirende Kraft der Atmosphäre angiebt.

Die Bestimmung der zweiten Constanten erfordert eine etwas weitläufigere Auseinandersetzung. Mittelst jedes Strahles, welcher durch die Atmosphäre herabkommend unser Auge trifft, erscheint uns ein Punkt des Himmelsgewölbes als hell, und man kann daher die Richtung des Strahles durch den Punkt am Himmelsgewölbe, von welchem er herzukommen scheint, und seine Intensität durch die Helle, welche jener Punkt durch ihn erlangt, bestimmen. Um die verschiedenen Punkte an dem als Halbkugel gedachten Himmelsgewölbe näher bezeichnen zu können, lege man durch irgend einen derselben A (Fig. 1, Taf. I.) zwei gegen einander senkrechte gröfste Kreise AX und AY. Indem man diese wegen der Kleinheit der Bogen, um die es sich hier

handelt, als gerade Linien betrachtet, kann man sie wie rechtwinklige Coordinaten in der Ebene anwenden.

Nun denke man sich selbst an irgend einem Beobachtungsorte innerhalb der Atmosphäre befindlich und betrachte von dort aus den Theil des Himmels in der Nähe von A. Dieser möge an seinen verschiedenen Punkten verschieden hell erscheinen, aber nicht so plötzliche Wechsel darbieten, wie ein Stern auf dem dunkelblauen Hintergrunde, sondern ein allmäliges Ab- und Zunehmen der Helle von einem Punkte zum andern. Für den vorliegenden Zweck sey noch bestimmter festgestellt, dafs die Helle (v) in allen mit AY parallelen Graden, wie CD, durchweg gleich sey, dagegen mit wachsendem x nach der Gleichung

$$v = a - x \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

abnehme, wo a constant seyn soll.

Denkt man sich darauf seinen Standpunkt in der Atmosphäre eine Strecke abwärts verlegt, und betrachtet von hier aus wieder den Himmel, so wird dieser nicht mehr so erscheinen, wie vorher, indem das Licht auf seinem Wege vom ersten zum zweiten Standpunkte eine gewisse Zerstreuung erlitten hat. Dadurch scheinen die Strahlen von anderen Punkten herzukommen, so dafs die Leuchtkraft am Himmel anders vertheilt ist. Da nun vorher die Räume links von CD sämmtlich eine stärkere Leuchtkraft besafsen, als diejenigen rechts, so wird bei der Zerstreuung, welche immer auf Ausgleichung der Differenzen hinwirkt, ein Theil der Leuchtkraft von der linken Seite über CD nach der rechten getreten seyn, und zwar in allen Punkten von CD gleich viel, weil die Helle in Bezug auf y constant ist. Man kann also die zerstreuende Kraft der Atmosphäre dadurch ausdrücken, dafs man angiebt, wieviel Leuchtkraft am Himmel durch ein Element $EF = dy$ der Linie CD von links nach rechts getreten ist, während die Strahlen in der Atmosphäre das Wegelement ds durchlaufen haben. Wird diese Gröfse mit

$$k\, dy\, ds$$

bezeichnet, so ist k die gesuchte zweite Constante.

Mit Hülfe dieser Constanten h und k kann man nun die Differentialgleichung bilden, durch welche die veränderliche Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel bestimmt wird. Man betrachte dazu den Punkt M (Fig. 1, Taf. I.) am Himmel, dessen Coordinaten x und y seyen, und nehme dort das Element $MNM'N' = dx\,dy$. Die Helle, mit der dieses Element von irgend einem Beobachtungsorte in der Atmosphäre aus gesehen wird, sey v. Nimmt man nun den Beobachtungsort um die Strecke ds in der Richtung der ankommenden Strahlen weiter zurück, so erscheint hier das Element nicht mehr mit der Helle v, sondern hat dieselbe sowohl durch Reflexion, als auch durch Zerstreuung geändert. Durch die erstere ist von der Leuchtkraft $v\,dx\,dy$ auf dem Wege ds der Theil

$$h \,.\, v\,dx\,dy\,ds \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

verloren gegangen. Um die Wirkung der letzteren zu beurtheilen, mufs zunächst bemerkt werden, dafs der obige Ausdruck $k\,dy\,ds$, welcher unter der Annahme einer bestimmten, durch die Gleichung (2) ausgedrückten Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel aufgestellt wurde, leicht so geändert werden kann, dafs er mit derselben Bedeutung auch für jede andere Vertheilung der Leuchtkraft gilt. Nach Gleichung (2) ist nämlich $\frac{dv}{dx} = -1$, und es leuchtet ohne Weiteres ein, dafs man, um jene Verallgemeinerung auszuführen, nur $\frac{dv}{dx}$ an die Stelle von -1 zu setzen braucht. Die durch ein Element dy hindurchtretende Leuchtkraft ist also:

$$-k\frac{dv}{dx}\,dy\,ds.$$

Wendet man dieses auf die im Flächenelemente $MNM'N'$ vorgegangene Veränderung an, so ist, während die Strahlen den Weg ds durchlaufen haben, über die Gränzlinie MM' die Leuchtkraft $-k\frac{dv}{dx}\,dy\,ds$ in das Element eingetreten,

dagegen über NN' die Leuchtkraft:

$$-k\left(\frac{dv}{dx}+\frac{d^2v}{dx^2}\,dx\right)dy\,ds$$

ausgetreten, so dafs der Ueberschufs, den das Element dabei gewonnen hat, ist:

$$k\,\frac{d^2v}{dx^2}\,dx\,dy\,ds \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

Ebenso mufs man die beiden anderen Gränzlinien MN und $M'N'$ behandeln, und erhält dabei als Gewinn des Elements:

$$k\,\frac{d^2v}{dy^2}\,dx\,dy\,ds \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

Da nun der ganze Zuwachs an Leuchtkraft, den das Element dadurch erlangt hat, dafs die Strahlen den Weg ds durchlaufen haben, durch $\frac{dv}{ds}\,dx\,dy\,ds$ ausgedrückt werden mufs, so erhält man durch Zusammenfassung von (I), (II) und (III):

$$\frac{dv}{ds}\,dx\,dy\,ds = -h\,v\,dx\,dy\,ds + k\,\frac{d^2v}{dx^2}\,dx\,dy\,ds + k\,\frac{d^2v}{dy^2}\,dx\,dy\,ds$$

woraus sich die gesuchte partielle Differentialgleichung:

$$\frac{dv}{ds}-k\left(\frac{d^2v}{dx^2}+\frac{d^2v}{dy^2}\right)+h\,v=0 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

ergiebt. Diese läfst sich noch durch eine leichte Substitution vereinfachen. Setzt man nämlich:

$$v=u\,.\,e^{-hs} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

so geht sie über in:

$$\frac{du}{ds}-k\left(\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{d^2u}{dy^2}\right)=0 \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Da diese Gleichung mit der vorigen ganz übereinstimmt, aufser dafs das letzte Glied fehlt, so sieht man, dafs u die Helle ist, welche man für den Punkt M erhält, nachdem die Strahlen den Weg s in der Atmosphäre durchlaufen haben, wenn man von der Reflexion ganz absieht, und nur die Zerstreuung berücksichtigt. Um dann aus dieser Gröfse u

die wahre Helle v zu finden, braucht man sie nur mit e^{-hs} zu multipliciren.

Die Gleichung (5) mufs nun integrirt werden, und zwar mufs der Ausdruck, welchen man sucht, so beschaffen seyn, dafs er nicht nur der Differentialgleichung (5) genügt, sondern auch für $s = 0$ gerade den Zustand darstellt, welchen der Himmel einem Beobachter aufserhalb der Atmosphäre zeigen würde. Die erste Bedingung wird erfüllt durch jeden Ausdruck und durch jede Summe von Ausdrücken von der Form:

$$u = \frac{A}{s} e^{-\frac{(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2}{4ks}} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

wo A, α, β willkührliche Constante sind. Was die zweite Bedingung betrifft, so soll der Ausdruck, welcher ihr ganz allgemein genügt, hier nur kurz angeführt werden, da für den vorliegenden Zweck die Betrachtung eines besonderen Falles ausreicht. Sey nämlich $u = F(x, y)$ die Gleichung, welche die ursprüngliche Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel bezeichnet, so ist, wie Fourier in seiner Wärmetheorie gezeigt hat:

$$u = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta F(\alpha, \beta) \frac{1}{4ks} e^{-\frac{(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2}{4ks}} \quad \ldots \quad (7)$$

ein Ausdruck, welcher der Differentialgleichung (s) genügt, und zugleich für $s = 0$ in $u = F(x, y)$ übergeht.

Als besonderen Fall, auf dessen Betrachtung wir näher eingehen müssen, wollen wir den Anblick eines einzeln stehenden Fixsternes wählen. Aufserhalb der Atmosphäre würde also ein gewisses Stück des Himmels sonst durchaus dunkel erscheinen, und nur ein darauf befindlicher, sehr kleiner, kreisförmiger Raum mit bedeutender Helle leuchten. Sey der Radius des kleinen Kreises $= \varrho$, also der von dem Sterne am Himmel eingenommene Raum $= \varrho^2 \pi$, und bezeichnen wir ferner die Helle dieses Raumes mit t, so wird die ganze Leuchtkraft (λ) des Sternes ausgedrückt durch:

$$\lambda = \varrho^2 \pi t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Der

Der Raum $\varrho^2 \pi$ ist nun aber bei allen Fixsternen so klein, dafs uns dieselben als Punkte erscheinen. Genau genommen, darf man zwar dessen ungeachtet nicht $\varrho = 0$ setzen, weil man sonst in der vorigen Gleichung, um für γ einen von Null verschiedenen Werth zu erhalten, $t = \infty$ annehmen müfste, aber in der Rechnung kann man ϱ gegen alle Entfernungen, die sich noch beobachten lassen, vernachlässigen. Wir nehmen also an, der Stern sey, ausserhalb der Atmosphäre betrachtet, ein heller Punkt mit der Leuchtkraft λ, und es fragt sich: wie mufs er erscheinen, nachdem die Strahlen die Atmosphäre durchlaufen haben.

Dazu gehen wir auf die Gleichung (6)

$$u = \frac{A}{s} \cdot e^{-\frac{(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2}{4ks}}$$

zurück. Nimmt man darin den Ort des Sternes als Anfangspunkt der Coordinaten, so mufs, wenn $s = 0$ gesetzt wird, u für alle Werthe von x und y, aufser Null, verschwinden. Da aber für $x = \alpha$ und $y = \beta$ jener Ausdruck nicht verschwindet, so mufs

$$\alpha = \beta = 0$$

seyn, und man hat also:

$$u = \frac{A}{s} e^{-\frac{x^2 + y^2}{4ks}}$$

oder, wenn man $x^2 + y^2 = r^2$ setzt:

$$u = \frac{A}{s} e^{-\frac{r^2}{4ks}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Die hierin noch vorkommende willkührliche Constante A kann auf folgende Weise bestimmt werden. Die ursprüngliche Leuchtkraft des Sternes war λ. Da nun dem Obigen nach u der Ausdruck für diejenige Helle ist, welche stattfinden würde, wenn das Licht auf dem Wege durch die Atmosphäre keinen Verlust erlitte, sondern nur aus seiner Richtung abgelenkt würde, so mufs, sofern man u als Helle beibehält, die gesammte Leuchtkraft des Sternes ihrer Gröfse nach unveränderlich seyn, und nur in Bezug auf ihre Vertheilung am Himmel von s abhängen. Wenn man also mit

Hülfe des vorigen Ausdrucks von u für irgend einen Werth von s die Gröfse der Leuchtkraft durch Integration ermittelt, so mufs man immer den ursprünglichen Werth λ erhalten. Man hat also:

$$\lambda = \int_0^\infty u.2r\pi dr = \int_0^\infty \frac{A}{s}.e^{-\frac{r^2}{4ks}}.2r\pi dr = A\pi.4k$$

woraus folgt $A = \frac{\lambda}{4k\pi}$, so dafs die Gleichung (9) übergeht in:

$$u = \frac{\lambda}{\pi}.\frac{1}{4ks}e^{-\frac{r^2}{4ks}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9a)$$

Um endlich statt u die wahre Helle v zu erhalten, braucht man, wie schon erwähnt, nur mit e^{-hs} zu multipliciren, also:

$$v = \frac{\lambda}{\pi}.\frac{1}{4ks}e^{-hs}.e^{-\frac{r^2}{4ks}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Bezeichnet man demnach die Helle im Anfangspunkte der Coordinaten, wo $r = 0$ ist, mit v_0, so ist:

$$v_0 = \frac{\lambda}{\pi}\frac{1}{4ks}e^{-hs}$$

und durch Einsetzung dieses Werthes geht die vorige Gleichung über in:

$$v = v_0.e^{-\frac{r^2}{4ks}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10a)$$

Aus dieser Formel ergiebt sich, dafs, nachdem die Strahlen die Atmosphäre durchdrungen haben, anstatt eines sehr hellen Punktes ein kreisförmiger Raum erscheinen mufs, dessen Helle von der Mitte nach aufsen hin abnimmt. Die Art dieser Abnahme aber, ob sie sehr plötzlich, oder nur allmälig geschieht, hängt von der Gröfse der Constanten k ab. Nachdem also früher die Bedeutung dieser Constanten festgestellt ist, kommt es nun noch darauf an, auch ihren Zahlenwerth zu bestimmen, der natürlich je nach der Gröfse des Brechungsverhältnisses, welches man für die reflectirenden Massen annimmt, verschieden ausfällt. Der Zah-

lenwerth der anderen Constanten h läfst sich aus den oben erwähnten Versuchen von **Bouguer** und **Lambert** leicht entwickeln, und es ist daher nur noch nöthig, das Verhältnifs $\frac{k}{h}$ zu bestimmen, um k selbst finden zu können.

Es ist angenommen, dafs sich in der als gleichförmig dicht betrachteten Atmosphäre reflectirende Massen von sehr geringer Brechkraft befinden, und nach einer früheren Auseinandersetzung können wir uns diese Massen, ohne dadadurch über ihre wirkliche Gestalt etwas zu bestimmen, als kugelförmig vorstellen. Nun nehme man in dieser Atmosphäre eine Weglänge (σ), in welcher jeder Strahl durchschnittlich Eine Kugel trifft, und drücke die durch diese Strecke bewirkte Reflexion und Zerstreuung als Functionen des Brechungsverhältnisses (n) aus, dann wird die Vergleichung dieser beiden Functionen die gesuchte Relation zwischen h und k geben.

Was zunächst die Reflexion betrifft, so braucht man nur zu untersuchen, wieviel von dem Lichte, welches parallel auf eine *einzelne* Kugel fällt, von dieser reflectirt wird, indem man, wie es auch schon oben bei den Wasserkugeln geschah, schliefsen kann, dafs sehr nahe dasselbe Verhältnifs auch für die ganze Lichtmenge (A), welche jene Strecke σ durchläuft, stattfinden mufs. Diese Untersuchung läfst sich für den Fall, dafs $n-1$ sehr klein ist, ohne bedeutende Schwierigkeiten ausführen. Man denke sich dazu in der Richtung der ankommenden Strahlen einen Durchmesser durch die Kugel gezogen und um dessen vorderen Endpunkt als Pol unendlich viele schmale Zonen abgetheilt, welche die ganze Vorderfläche bedecken, und von diesen hebe man Eine, mit dem Bogenradius i, und der Breite di zur Betrachtung heraus. Der Flächeninhalt der Zone ist, wenn c den Radius der Kugel bedeutet,

$$= 2\,c^2\pi \sin i\, di,$$

und die Projection dieser Fläche auf eine gegen die ankommenden Strahlen senkrechte Ebene

$$= 2\,c^2\pi \sin i \cos i\, di$$

während die Projection der ganzen vorderen Halbkugel auf jene Ebene $= c^2 \pi$ ist. Nimmt man also die ganze auf die Kugel fallende Lichtmenge als Einheit, so ist die auf die Elementarzone fallende

$$= 2 \sin i \cos i \, di$$

Dieses Licht trifft die Kugelfläche unter dem Einfallswinkel i, und wenn man den dazugehörigen Brechungswinkel mit i' bezeichnet, so ist die von der Zone reflectirte Lichtmenge nach den Fresnel'schen Formeln

$$= 2 \sin i \cos i \, di \left[\frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} + \frac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\right]$$

und somit die eindringende

$$= 2 \sin i \cos i \, di \left[1 - \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\right]$$

Diese letztere erleidet an der Hinterfläche der Kugel eine Reflexion unter demselben Winkel, und wird also zum zweiten Male in demselben Verhältnisse geschwächt, so dafs die Menge des durch die Kugel hindurchdringenden Lichtes

$$= 2 \sin i \cos i \, di \left[1 - \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\right]^2$$

ist, woraus endlich als reflectirte Lichtmenge folgt:

$$2 \sin i \cos i \, di \left\{1 - \left[1 - \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\right]^2\right\} \quad (11)$$

Hierin lassen sich noch wegen der angenommenen Kleinheit von $n - 1$ Vereinfachungen anbringen. Diese bedingt nämlich, dafs auch der Ablenkungswinkel $i - i'$ stets klein ist, und man daher $\cos^2(i-i') = 1$ setzen und $\sin^2(i-i')$ gegen 1 vernachlässigen darf, aber nicht ebenso den Bruch $\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}$, weil dieser, wie geringe auch $i - i'$ sey, wenig-

stens für den Gränzwerth $i=90^\circ$ die Gröfse 1 erlangt. Durch Anwendung dieser Vereinfachungen geht die vorige Formel über in:

$$2 \sin i \cos i \, di \left[2\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{\sin^4(i-i')}{\sin^4(i+i')} - \sin^2(i-i')\right] \quad (11a)$$

Diesen Ausdruck mufs man nun, da er nur den Theil des reflectirten Lichtes bezeichnet, welcher einer Elementarzone entspricht, von $i=0$ bis $i=\frac{\pi}{2}$ integriren, was geschehen kann, wenn man den Winkel i' mittelst der Gleichung $\sin i' = \frac{\sin i}{n}$ eliminirt hat. Man findet dadurch die von der ganzen Kugel reflectirte Lichtmenge:

$$=(n-1)\frac{5n^3+25n^2+15n+3}{5(n+1)^4} - (n-1)^2\left[\frac{(n^2+1)(n+1)^2}{8n^2}\log\frac{n+1}{n-1}\right.$$
$$\left.-\frac{3n^3+6n^2+7n+2}{12n^2}\right] \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

Wendet man diese Formel, welche der Kürze wegen mit M bezeichnet werde, auf die ganze Lichtmenge A an, welche die Strecke σ durchscheint, und bedenkt, dafs der Verlust, den dieselbe auf diesem Wege erleidet, andererseits nach der früher eingeführten Bezeichnung durch $Ah\sigma$ ausgedrückt werden mufs, so erhält man:

$$h=\frac{M}{\sigma} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12a)$$

Auf ähnliche Weise mufs nun der Zerstreuungscoëfficient k bestimmt werden. Dazu gehen wir auf die Betrachtungsweise zurück, durch welche oben die Bedeutung dieses Coëfficienten festgestellt wurde, und untersuchen, wieviel Leuchtkraft durch das Element $EF=dy$ (Fig. 1, Taf. I.) hindurchtritt, während die Strahlen den Weg σ in der Atmosphäre durchlaufen, wenn die anfängliche Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel durch die Gleichung (2) $v=a-x$ ausgedrückt ist.

Diese Untersuchung wird wieder dadurch vereinfacht, wenn man annimmt, dafs jeder Strahl auf dem Wege σ nicht nur *durchschnittlich*, sondern *genau* Eine Kugel treffe. Bei der früheren Betrachtung der Wasserkugeln ist auf den Unterschied aufmerksam gemacht, der in der Form der Zerstreuung durch diese beiden Voraussetzungen bedingt wird. Hier aber, wo das Licht nicht schon nach Durchlaufung des Weges σ in unser Auge gelangt, sondern sehr viele solche Strecken zu durchlaufen hat, kommt es bei jeder einzelnen auf diese Aenderung in der Form der Zerstreuung nicht an, sondern nur auf die Gröfse derselben, und diese ist, wie man sich leicht überzeugt, in beiden Fällen dieselbe. Die Verminderung nämlich, welche der Theil des Lichtes, der keine Kugel trifft, und also unzerstreut bleibt, verursacht, wird gerade dadurch ausgeglichen, dafs andere Theile mehr als eine Kugel treffen, und somit auch mehrfach zerstreut werden, und zwar ist, ebenso wie bei der Reflexion, diese Ausgleichung um so vollkommener, je geringer die Brechkraft der Massen ist. Wir können also jene Annahme, dafs jeder Strahl auf dem Wege σ *genau* Eine Kugel treffe, ohne Weiteres machen.

Demnach wirkt auch hier die Strecke σ auf die ganze Lichtmenge gerade so, wie eine einzelne Kugel auf das durch sie hindurchgehende Licht. Indem wir daher, wie bei der Reflexion, die Betrachtung einer einzelnen Kugel zu Grunde legen, fassen wir zunächst wieder eine Elementarzone derselben in's Auge. Der auf diese fallende Theil des Lichtes erleidet, sofern er die Kugel durchdringt, eine bestimmte Zerstreuung, und es mufs untersucht werden, wieviel Leuchtkraft durch EF geht, wenn man nur diesen Theil des Lichtes berücksichtigt. Daraus läfst sich dann weiter die *ganze* durch EF gehende Leuchtkraft mittelst Integration finden.

Man nehme nun am Himmel irgend ein Flächenelement $d\omega$ links von CD (Fig. 2, Taf. I.) beim Punkte M mit den Coordinaten x und y. Dieses Element besitzt die Leuchtkraft $(a-x)\,d\omega$, und der Theil des von demselben

ausgehenden Lichtes, welcher jener Elementarzone der Kugel zukommt, ist

$$= (a - x)\, d\omega \,.\, 2 \sin i \cos i\, di \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

Davon dringt den Vorigen nach die Menge:

$$(a-x) d\omega \,.\, 2 \sin i \cos i\, di \left[1 - \tfrac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \tfrac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2$$

durch die Kugel hindurch, und ist dann, anstatt in ihrer ursprünglichen Richtung fortzugehen durch die doppelte Brechung um den Winkel $2(i-i')$ aus derselben abgelenkt. Die entsprechende Leuchtkraft am Himmel gehört daher nicht mehr dem Elemente bei M an, sondern ist über einen unendlich schmalen Ring PHQ um M mit dem Radius $MH = 2(i-i')$ vertheilt. Wenn nun die Entfernung des Punktes M von CD kleiner ist, als $2(i-i')$, so liegt ein Theil des Ringes jenseit CD, und wenn man sich denkt, dafs dieser durch allmälige Erweiterung des Ringes über CD gerückt sey, so sieht man, dafs dabei das Stück JK, welches zwischen den Schenkeln des Winkels $EMF = \beta$ liegt, durch EF gegangen seyn mufs. Die in diesem Stück enthaltene Leuchtkraft verhält sich zu der über den ganzen Ring vertheilten, wie $\beta : 2\pi$, und die Gröfse des Winkels β, welchen wir als sehr klein betrachten können, ist bestimmt durch den Winkel α, welchen die Gerade MG mit der Normale NG bildet, und durch die Länge $MG = g$, nämlich:

$$\beta = \frac{dy \,.\, \cos \alpha}{g}$$

Somit ist die in dem Stücke JK enthaltene Leuchtkraft

$$= \frac{dy \,.\, \cos \alpha}{g \,.\, 2\pi} \,.\, (a-x) d\omega 2 \sin i \cos i\, di \left[1 - \tfrac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \tfrac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2 \quad (14)$$

Es ist nun vortheilhaft, die Betrachtung des Elementes $d\omega$ bei M sogleich mit der eines anderen zu verbinden, welches ihm in gleicher Entfernung von CD gerade gegenüber liegt, nämlich beim Punkte M' mit den Coordinaten x' und y.

Die Wirkung dieses Elementes ist der des vorigen entgegengesetzt, indem es einen Theil seiner Leuchtkraft durch EF nach *links* sendet, und man kann also die Differenz beider Wirkungen als ihre gemeinsame Wirkung ansehen. Behandelt man demnach dieses Element ganz wie das vorige, so erhält man dieselbe Formel wie (14), nur dafs x' an der Stelle von x steht; und bildet man dann die Differenz beider Formeln, und bedenkt dabei, dafs

$$x' - x = 2g \cos \alpha$$

ist, so kommt:

$$\frac{dy . \cos^2\alpha}{\pi} d\omega . 2 \sin i \cos i \, di \left[1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \tfrac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\right]^2 . \quad (15)$$

Eben diesen Ausdruck findet man für jede zwei Elemente, die sich auf beiden Seiten von CD symmetrisch gegenüberliegen, und deren Entfernungen von G nicht gröfser als $2(i-i')$ sind. Man mufs denselben daher für den mit dem Radius $2(i-i')$ um G über CD geschlagenen Halbkreis integriren. Setzt man zu dem Ende $g\,dg\,d\alpha$ für $d\omega$ ein, und integrirt dann von $\alpha = -\frac{\pi}{2}$ bis $\alpha = \frac{\pi}{2}$ und von $g = 0$ bis $g = 2(i-i')$, so erhält man:

$$dy . 2(i-i')^2 \sin i \cos i \, di \left[1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \tfrac{1}{2}\frac{\tang^2(i-i')}{\tang^2(i+i')}\right]^2 . \quad (16)$$

Hierin kann man $\sin^2(i-i')$ für $(i-i')^2$ setzen und ausserdem dieselben Vereinfachungen anbringen, wie in Formel (11), wodurch entsteht:

$$dy . 2 \sin i \cos i \, di \sin^2(i-i') \left[1 - 2\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} + \frac{\sin^4(i-i')}{\sin^4(i+i')}\right] . \quad (16a)$$

Diesen Ausdruck, welcher die durch dy tretende Leuchtkraft in sofern darstellt, als man nur die von Einer Elementarzone bewirkte Zerstreuung berücksichtigt, mufs man nun endlich, um die ganze Leuchtkraft zu finden, die durch dy geht, von $i = 0$ bis $i = \frac{\pi}{2}$ integriren.

Das so bestimmte Integral ist:

$$dy.\frac{(n-1)^2}{n^2}\left[\frac{(n^2+1)(n+1)^2}{8}\log\frac{n+1}{n-1}-\frac{3n^3+6n^2+7n+2}{12}\right.$$
$$\left.-\frac{5n^2+4n+1}{5(n+1)^2}+\frac{21n^4+14n^3+14n^2+6n+1}{42(n+1)^4}\right] \quad . \; . \; (17)$$

und es sey der Kürze wegen mit $dy.N$ bezeichnet. Da sich nun dieselbe Gröfse, der früher festgesetzten Bezeichnung nach durch $k\sigma\, dy$ ausdrücken läfst, so erhält man:

$$k=\frac{N}{\sigma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (17a)$$

Wir haben also zwei einzelne Ausdrücke für h und k (12a) und (17a) gewonnen. In diesen kommt freilich noch eine unbekannte Gröfse σ vor; bilden wir aber den Bruch $\frac{k}{h}$, auf dessen Bestimmung es uns eigentlich ankam, so hebt sich darin jene Gröfse auf, und es bleibt eine blofse Function des Brechungsverhältnisses n, nämlich:

$$\frac{k}{h}=\frac{N}{M} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (18)$$

Um nun aus dieser Formel bestimmte Zahlenwerthe zu gewinnen, müssen über die möglichen Werthe von n Annahmen gemacht werden. Unter den Brechungsverhältnissen, welche dabei in Betracht kommen können, sind etwa folgende zu erwähnen. Aus Versuchen von Dulong [1]) ergiebt sich:

beim Uebergange aus dem Vacuum in atm. Luft $n=1{,}000294$
\- - - - - - Sauerstoff $n=1{,}000272$
\- - - - - - Stickstoff $n=1{,}000300$

und aus den beiden letzten folgt:

beim Uebergange aus Sauerstoff in Stickstoff $n=1{,}000028$

In der nachstehenden Tabelle befinden sich die Werthe von $\frac{k}{h}$, wie man sie für die erste und letzte jener Grö-

1) Poggendorff's Annalen, 6.

fsen, oder vielmehr der Einfachheit wegen für $n = 1,0003$ und $n = 1,00003$ aus der Gleichung (18) erhält, und um gewifs alle Brechungsverhältnisse, so klein sie bei zwei verschiedenen Stoffen irgend noch denkbar sind, zu umfassen, ist dieselbe Rechnung noch auf eine Reihe viel kleinerer Brechungsverhältnisse ausgedehnt.

n	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
$\frac{k}{h}$	0,0034	0,00046	0,00017	0,000021	0,0000025	0,00000029

Der Werth des Reflexionscoëfficienten h ergiebt sich, wie schon oben erwähnt, unabhängig von dem Brechungsverhältnisse n aus den Beobachtungen von Bouguer und Lambert. Nach der Bedeutung dieses Coëfficienten ist nämlich, wenn man von der Zerstreuung des Lichtes in der Atmosphäre absieht, und nur die Schwächung desselben durch Reflexion berücksichtigt, und wenn man die Intensität, mit der ein Gestirn, nachdem seine Strahlen den Weg s in der Atmosphäre durchlaufen haben, noch erscheint, mit v bezeichnet:

$$dv = -hv\,ds$$

und somit:

$$v = C.e^{-hs}$$

Da nun ein im Zenith stehendes Gestirn an der Erdoberfläche nur noch mit 0,75 seiner ursprünglichen Intensität leuchtet, so hat man, wenn der Weg senkrecht durch die Atmosphäre als Einheit der Weglänge s genommen wird:

$$0,75 = e^{-h}$$

woraus folgt:

$$h = 0,28768\ldots \qquad (19)$$

Man könnte hier in Bezug auf die Benutzung der Zahl 0,75 noch einwenden, es sey nicht erwiesen, dafs der ganze Verlust 0,25 durch Reflexion bewirkt sey, vielmehr könne ein Theil desselben auch durch eine unbekannte Absorption verursacht seyn. Jedenfalls aber mufs doch die Reflexion einen bedeutenden Antheil daran haben, da uns der Him-

mel so viel reflectirtes Licht zusendet, und die Annahme einer daneben stattfindenden Absorption könnte daher nur eine Aenderung in den Zahlenwerthen zur Folge haben, die keineswegs hinreichen würde, um die Differenzen auszugleichen, die sich weiter unten herausstellen werden.

Mit Hülfe jenes Werthes von h ergeben sich aus der vorigen Tabelle die folgenden Werthe von k:

n	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
k	0,00099	0,00013	0,000049	0,0000061	0,00000072	0,000000084

und diese Werthe sind es, die wir in obige Gleichung (10a) einsetzen müssen, welche letztere wir jedoch vorher noch dahin vereinfachen wollen, dafs wir annehmen, der Stern stehe im Zenith, wodurch $s = 1$ wird, und (10a) übergeht in:

$$v = v_0 e^{-\frac{r^2}{4k}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

Die Ausdehnung des Lichtkreises, welchen wir an der Stelle des Sternes sehen, hängt hier nur noch von k ab, und zwar in der Weise, dafs je kleiner k ist, desto rascher die Helle mit wachsendem r abnimmt. Um diese Stärke der Abnahme vergleichen zu können, sind in der folgenden Tabelle für die verschiedenen Werthe von n und somit auch von k diejenigen Gröfsen des Radius r angeführt, bei welchen die Helle $\frac{1}{10}$ von der des Mittelpunktes ist:

n	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
r	5°29′	2°	1°13′	25,′7	8,′8	3,′01

Bedenkt man nun, dafs der Radius der Sonnenscheibe etwa 16′ beträgt, so sieht man, dafs, wenn die Reflexion durch den häufigen Uebergang aus dem Leeren in Luftmassen, oder aus Stickstoff in Sauerstoff und umgekehrt bewirkt würde, dann ein Stern, falls er Leuchtkraft genug besäfse, um unter diesen Umständen überhaupt noch sichtbar zu seyn, viel gröfser als die Sonne erscheinen würde. Bei den anderen, bedeutend kleineren Brechungsverhältnissen nimmt allerdings auch die Gröfse dieser Lichtkreise ab,

doch bei allen bleibt noch das Resultat gänzlich unvereinbar mit der Wirklichkeit, da ein Fixstern selbst durch ein stark vergröſserndes Fernrohr als Punkt erscheint, und zwar nicht blos im Zenith, sondern auch in der Nähe des Horizontes.

Es ist also die Unmöglichkeit der Annahme, daſs die Reflexion in der Atmosphäre von durchsichtigen Massen mit nicht parallelen Gränzflächen herrühre, bis zu so kleinen Brechkräften hin, wie man sie irgend noch annehmen kann, bewiesen. Ja es läſst sich zeigen, daſs so nahe an 1 liegende Brechungsverhältnisse bei diesen Massen aus anderen Gründen gar nicht mehr zulässig sind, indem daraus besondere Erscheinungen folgen würden, die der Wirklichkeit widersprächen.

Fassen wir nun die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so hat sich ergeben, daſs, wenn man nicht etwa annimmt, die Reflexion geschehe an *undurchsichtigen*, in der Atmosphäre schwebenden Körperchen, dann nothwendig neben der Reflexion auch Brechung stattfinden muſs, und daſs diese Brechung unter allen Umständen Erscheinungen bedingt, die mit den gewöhnlichsten Beobachtungen im Widerspruche stehen, mit Ausnahme des einzigen Falles, wenn die reflectirenden Körper dünne Platten mit *parallelen* Gränzflächen sind. Dadurch werden wir fast mit Nothwendigkeit zu der Annahme von feinen Dampfbläschen geführt, die selbst bei klarem Wetter noch in der Luft schweben und die Reflexion verursachen.

II. *Ueber die blaue Farbe des Himmels und die Morgen- und Abendröthe; von R. Clausius.*

Es ist im Verlaufe des vorigen Aufsatzes darauf hingewiesen, daſs mit der Reflexion des Lichtes in der Atmosphäre auch die blaue Farbe des Himmels und die Mor-

gen- und Abendröthe in engem Zusammenhange stehe. Neben mancherlei anderen Meinungen über diesen Gegenstand ist auch die Annahme: *dafs die Lichtreflexion an Dampfbläschen geschehe,* schon vielfach als diejenige bezeichnet, welche diese Erscheinungen am vollständigsten erkläre. So sagt z. B. Newton [1]): *The blue of the first order, though very faint and little may possibly be the colour of some substances; and particularly the azure colour of the skies seems to be of this order. For all vapours, when they begin to condense and coalesce into small parcels, become first of that bignefs, whereby such an azure must be reflected, before they can constitute clouds of other colours. And so, this being the first colour, which vapours begin to reflect, it ought to be the colour of the finest and most transparent skies, in which vapours are not arived to that grofsnefs requisite to reflect other colours, as we find it is by experience.*

Auf eine nähere Auseinandersetzung des Vorganges geht Newton nicht ein, und es scheint mir zweifelhaft, ob er denselben klar überschaut habe. Wenn er nämlich hier und noch deutlicher an einer anderen Stelle [2]) davon spricht, dafs die Wassertheilchen, wenn sie gröfser werden, Wolken von verschiedenen Farben bilden müfsten, so ist er dabei meiner Meinung nach in einem Irrthum verfallen, wie ich weiter unten zeigen werde. Auch scheint aus seiner Bezeichnung der Wassertheilchen hervorzugehen, dafs er darunter nicht hohle Bläschen, sondern solide Kügelchen verstand, was nach den obigen Erörterungen unzulässig ist.

Nach Newton haben sich noch viele Physiker für die Annahme der Dampfbläschen ausgesprochen, doch finde ich die Theorie nirgends mathematisch entwickelt, und sie ist auch noch keinesweges allgemein angenommen. Vielmehr scheint eine andere Erklärungsart, die z. B. Brandes in Gehler's Wörterbuche durchführt, und nach welcher *die Lufttheilchen selbst* das blaue Licht in stärkerem Verhält-

1) *Optics B. II, P. III, Prop.* 7.
2) *Optics B. II, P. III, Prop.* 5.

nisse reflectiren, als das rothe, häufigere Anerkennung zu finden, als jene.

Es werden daher nach den vorstehenden Betrachtungen auch einige Worte über diesen Gegenstand gerechtfertigt seyn.

Da jedes Dampfbläschen ein in Kugelform gekrümmtes Wasserhäutchen ist, so übt es, wenn man es im Verhältnisse zu seinem Umfange als sehr dünn betrachtet, auf einen Lichtstrahl, welcher es durchdringt, zweimal dieselbe Wirkung aus, wie eine *ebene* Wasserplatte von derselben Dicke mit parallelen Gränzflächen. Es findet demnach die bekannte Theorie der Lamellen hier Anwendung.

Sey eine solche ebene Platte von der Dicke δ gegeben, und falle auf dieselbe unter dem Winkel i ein Bündel homogenes Licht mit der Wellenlänge λ auf, dessen Intensität mit a^2 und demgemäfs die Elongation der Schwingungen mit a bezeichnet werde. Sey ferner die dem Winkel i entsprechende Stärke der Reflexion durch den Factor r bestimmt, indem sich die Elongationen des einfallenden und des einfach reflectirten Strahles untereinander wie $1:r$ verhalten, so sind die Intensitäten (b^2 und c^2) des ganzen von der Platte reflectirten und durchgelassenen Lichtes mit Berücksichtigung der vielfachen in derselben vorgehenden Reflexionen ausgedrückt durch die Formeln:

$$b^2 = a^2 . \frac{4r^2 \sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)} \quad . \; . \; . \; . \; (1)$$

$$c^2 = a^2 . \frac{(1-r^2)^2}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)} \quad . \; . \; . \; . \; (2)$$

wobei i' den zu i gehörenden Brechungswinkel. und λ' die Wellenlänge des betrachteten Lichtes im Innern der Platte bedeutet.

Hieraus sieht man, dafs, wenn $\delta \cos i'$ bestimmt ist, beide Intensitäten von λ' abhängen. Besteht also das ankom-

mende Licht, anstatt homogen zu seyn, aus verschiedenen Farben, so wirkt die Platte auf dieselben nicht in gleichem Verhältnisse, und läfst daher sowohl das reflectirte als auch das durchgehende Licht gefärbt erscheinen, und zwar ergiebt sich aus den Formeln, dafs beide Farben complementar seyn müssen, indem

$$b^2 + c^2 = a^2$$

ist.

Wir wenden uns nun zuerst zur Betrachtung des *reflectirten* Lichtes, wobei wir das ankommende als weifs voraussetzen.

Die Intensitäten der einzelnen Farben können, wenn die entsprechende Intensität im ankommenden Lichte jedesmal mit a^2 bezeichnet wird, zwischen den Gränzen

$$0 \text{ und } a^2 \cdot \frac{4r^2}{(1+r^2)^2}$$

verschieden seyn. Nun nehme man zunächst die Dicke (δ) der Platte als so geringe an, dafs sie gerade ein Viertel der kleinsten vorkommenden Wellenlänge, nämlich derjenigen des äufsersten Violet, betrage. Denkt man sich dann noch das Licht senkrecht einfallend, wodurch $\cos i' = 1$ wird, so geht für die violeten Strahlen $\sin^2\left(2\pi\frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)$ in $\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\right)$ $= 1$ über, und die Reflexion derselben ist somit die gröfstmögliche. Die anderen Strahlen dagegen werden um so weniger reflectirt, je gröfser ihre Wellenlängen sind, und die Mischung dieser Lichtmengen giebt ein weifsliches Blau. Fiele auf dieselbe Platte das Licht schräge ein, so dafs $\cos i' < 1$ wäre, so würde auch das Violet nicht mehr im Maximum der Reflexion seyn, während dagegen der zweite Umstand ungeändert bliebe, dafs nämlich die übrigen Farben noch weniger reflectirt würden, als jenes, und zwar in der Reihenfotge, wie ihre Wellenlängen zunehmen. Das gesammte Licht würde also schwächer, aber ebenfalls blau seyn.

Diese letztere Erscheinung mufs auch fortwährend stattfinden, wenn die Dicke der Platte noch geringer ist, als sie oben angenommen wurde. Das reflectirte Licht mufs dann immer dunkler blau erscheinen, bis die Platte zu dünn ist, um überhaupt noch Licht zu reflectiren, ein Resultat, welches sich auch aus der einfachen Betrachtung der Newton'schen Farbenringe ergiebt, wo sich um das schwarze Centrum zuerst Blau anschliefst.

Stellt man sich umgekehrt vor, die Dicke der Platte nehme von dem oben festgesetzten Werthe aus allmälig zu, so wird ebenfalls das Violet schwächer reflectirt werden, aber dafür eine andere Farbe in das Maximum der Reflexion eintreten, und so die Färbung des ganzen Lichtes geändert werden. Man erhält für dieses bei wachsender Dicke der Platte dieselbe Reihe von Farben, wie sie sich in den Newton'schen Farbenringen zeigt, nämlich: Blau, Weifs, gelblich Weifs, Orange, Roth, Violet, Blau u. s. f.

Diese Resultate müssen nun auf die Atmosphäre Anwendung finden, indem Dampfbläschen die Stelle der Platten vertreten. Diejenigen Bläschen, welche noch bei klarem Wetter in der Luft schweben, können jedenfalls nur sehr dünn seyn, und wenn wir daher annehmen, dafs ihre Dicke höchstens ein Viertel der Wellenlänge des Violet beträgt, so folgt daraus nothwendig die blaue Farbe des reflectirten Himmelslichtes, welche um so dunkler seyn mufs, je klarer die Luft, d. h. je feiner die Bläschen sind.

Wenn dagegen die Luft feuchter wird, und die Bläschen nicht mehr die vorher verlangte Feinheit besitzen, so könnte man vielleicht glauben, dafs der Himmel statt des Blau auch die übrigen Farben der Reihe nach zeigen müfste. Das ist aber nicht der Fall. Während nämlich bei feuchter Luft die schon vorhandenen Bläschen an Dicke zunehmen, bilden sich zugleich auch neue feine Bläschen, so dafs man nie eine bestimmte Dicke für alle, sondern höchstens einen Gränzwerth angeben kann, welcher die kleineren Werthe nicht ausschliefst. Wenn dieser Gränzwerth die vorher angenommene Gröfse etwas überschreitet, so wird

neben

neben vielem Blau auch etwas Weiſs reflectirt werden. Bei weiterem Wachsen der Dicke wird man erhalten: Blau, Weiſs, gelblich Weiſs, darauf: Blau, Weiſs, gelblich Weiſs, Orange u. s. f. Es werden also immer neue Farben zu den früheren hinzukommen, ohne daſs diese deshalb fortfallen, und die Mischung aller kann nur dem ursprünglichen Blau ein mehr oder weniger reines Weiſs hinzufügen, wodurch jenes zuerst ein milchiges Ansehen gewinnt, und allmälig ganz in Weiſs übergehen kann.

Hiermit stimmt der wirkliche Vorgang in der Atmosphäre vollkommen überein. Schon bei klarem Wetter erscheint der Himmel am Horizonte meistens etwas weiſslich, weil das Auge, welches dorthin gerichtet ist, abgesehen davon, daſs es eine besonders groſse Luftmasse vor sich hat, auch nahe an der Erdoberfläche entlang sehen muſs, wo doch, wenigstens an einzelnen feuchten Stellen, wahrscheinlich dickere Bläschen vorkommen als in der Höhe. Dieses Weiſs nimmt, wenn sich die Luft trübt, an Ausdehnung zu, und das ganze Ansehen des Himmels wird matter. — In Nebeln und Wolken muſs man den Gränzwerth der Dicke als noch bedeutend gröſser annehmen, doch darf man darum nicht, wie Newton, erwarten, daſs die Wolken durch Reflexion bestimmte Farben höherer Ordnung hervorbringen könnten, denn es wäre ganz unnatürlich, zu glauben, daſs sie lauter Bläschen von derselben Dicke enthielten. Vielmehr muſs man in dieser Beziehung die gröſste Mannigfaltigkeit annehmen, so daſs die Wolken, von weiſsem Lichte beleuchtet, weiſs erscheinen müssen, wie es auch in der That der Fall ist.

Wir gehen nun zur Betrachtung des *durchgelassenen* Lichtes über. Da dasselbe dem reflectirten Lichte komplementar ist, so folgt daraus schon, daſs die Farbe, soweit sie überhaupt aus dem Weiſs hervortritt, orange seyn muſs. In Bezug auf die Menge des beigemischten weiſsen Lichtes tritt aber ein wesentlicher Unterschied ein. In der Formel (1) ist der Minimumwerth $= 0$, und es können also schon durch Reflexion an Einer Platte einzelne Farben ganz

ausgelöscht, und andere sehr geschwächt werden, so dafs das ganze Licht stark gefärbt erscheint. In der Formel (2) dagegen ist zwar die Differenz zwischen Minimum und Maximum gerade so grofs, wie bei (1); aber das Minimum ist nicht Null. Besteht z. B. die Platte aus Wasser und fällt das Licht senkrecht auf, so ist $r^2 = 0{,}02037$ und daraus ergeben sich für c^2 als äufserste Werthe die Gröfsen

$$0{,}922 . a^2 \text{ und } a^2,$$

während sie für b^2 sind:

$$0 \text{ und } 0{,}078 . a^2.$$

Es ist also in dem durchgelassenen Lichte der Theil $0{,}922 . a^2$ vollkommen weifs, wie das ankommende, und nur der übrige Theil, welcher höchstens $0{,}078 . a^2$ beträgt, ist gefärbt, so dafs die Färbung des ganzen Lichtes nur sehr schwach seyn kann. Bei schrägem Einfall nimmt allerdings die Färbung zu, aber nur sehr langsam. Z. B. für 45° erhält man als Minimum und Maximum von c^2 noch die Werthe:

$$0{,}894 . a^2 \text{ und } a^2$$

und erst bei sehr schrägem Einfall kann eine starke Färbung eintreten.

Betrachten wir nun ein Dampfbläschen, so kommen an demselben alle möglichen Einfallswinkel vor, aber zu den gröfsten und kleinsten Winkeln gehören, wie man sich leicht überzeugt, verhältnifsmäfsig nur geringe Lichtmengen, so dafs es besonders auf die mittleren Winkel ankommt, und da diese sich darin den kleinen anschliefsen, dafs sie nur eine sehr schwache Färbung hervorbringen, so wird auch das *ganze* von einem Bläschen hindurchgelassene Licht nur wenig gefärbt seyn. Daher kommt es, dafs uns die Sonne wenn sie hoch am Himmel steht, und ihre Strahlen also die Atmosphäre auf kurzem Wege durchlaufen, weifs erscheint, zumal da wir kein absolut weifses Licht zur Vergleichung daneben haben. Wenn sie dagegen zum Horizonte herabgesunken ist, und nun die Strahlen auf ihrem weiten Wege sehr viele Dampfbläschen zu durchdringen haben, so gewinnt dadurch die Orangefarbe ein bedeutendes Uebergewicht.

Der Umstand endlich, daſs beim Sonnenuntergange nicht blos die Sonnenscheibe, sondern auch ein groſser Theil des Horizontes und selbst höher schwebende Wolken orangefarbig erscheinen, erklärt sich ebenfalls leicht, ohne daſs man anzunehmen braucht, diese Farben würden erst durch Reflexion erzeugt. Wie nämlich jeder Gegenstand, der bei weiſser Beleuchtung weiſs ist, bei oranger Beleuchtung orange erscheinen muſs, so findet dasselbe auch bei den Wolken und in gewissem Grade beim Horizonte statt, der wie oben erwähnt, am Tage weiſslich aussieht.

Die Erklärung der blauen Farbe des Himmels und der Morgen- und Abendröthe ergiebt sich also aus der Annahme der Dampfbläschen so naturgemäſs und einfach, daſs ich glaube, schon blos deshalb könnte man diese Annahme als wahrscheinlich betrachten, wie es ja auch mehrere Physiker gethan haben. Nachdem aber im vorigen Aufsatze gezeigt ist, daſs dieselbe durch andere Gründe fast mit Nothwendigkeit bedingt wird, liegt in ihrer leichten Anwendbarkeit zur Erklärung so bedeutender Erscheinungen wenigstens eine erfreuliche Bestätigung jenes Resultates.

III. *Beiträge zur weiteren Vervollkommnung des magneto-elektrischen Rotationsapparats; von Dr. Sinsteden.*

(Schluſs von Seite 45.)

4. Es ist bekannt, daſs man einem Magneten, der das Gewicht, welches er ursprünglich zu tragen vermag, trägt, nach einiger Zeit noch immer wieder ein kleines Gewicht zulegen kann, so daſs er nach einiger Zeit eine nicht unbedeutend gröſsere Last trägt, als zu Anfang; dieſs beweist, daſs sein freier Magnetismus sich nur allmälig auf

die Lamelle, welche den Anker berührt, concentrirt, und so allmälig stärker vertheilend auf dessen Eisenmasse wirkt. Legt man einen Anker auf die obere Fläche eines Magneten, nahe den Polen, und dann einen zweiten von gleicher Form und Schwere auf die untere Fläche, gleich nahe den Polen, so findet man durch Umbeugen der Anker, von einer breiteren Fläche auf die scharfe Kante, daſs der zuerst aufgelegte Anker viel fester haftet als der zweite; — beugt man den ersten Anker öfter und auf längere Zeit auf die scharfe Kante, und läſst ihn dann wieder mit der Fläche aufliegen, während der zweite mit der breiten Fläche ruhig liegen blieb, so findet man jetzt, daſs der zweite fester haftet als der erste; — bleiben sie beide längere Zeit liegen, so haften sie beide gleich fest u. s. w. Auch hieraus geht hervor, daſs der freie Magnetismus nur träge durch die ganze Dicke aller Stahllamellen von einer Seite nach der andern hindurchgeht, wenn ihm abwechselnd auf der einen oder andern Seite weiches Eisen zur Vertheilung dargeboten wird.

Bei Magnetelektromotoren also, wo die Eisenkerne des Inductors sehr rasch bei den Polen des Magnets vorüber fliegen, kommt schwerlich aller Magnetismus in ihnen zur vollständigen Vertheilung, mithin wird auch in den, die Eisenkerne umgebenden, Drahtspiralen nicht das Maximum der Elektricität erregt. Deshalb müssen bei diesen Maschinen die Pole, wenigstens gröſserer Magnete, nothwendig sogenannte Armaturen haben, — dicke weiche Eisenstücke, die mit allen Lamellen je eines Pols des Magnets in Berührung stehen. Diese weichen Eisenstücke, gute Leiter des Magnetismus, sind dann gleichsam das Reservoir, worin der freie Magnetismus aller Lamellen stets gesammelt ist; sie bilden für alle den gemeinschaftlichen Ausgangspunkt, von dem die ganze Summe des freien Magnetismus aller Lamellen mit einem Mal auf den vorübergleitenden Eisenkern des Inductors einwirken kann.

Diese Armaturen sind schon immer für groſse Magnete für sehr vortheilhaft gehalten worden; weil es aber schwie-

rig ist, dieselben den Polen so anzufügen, dafs sie nach jedesmaligem Auseinandernehmen des Magneten, behufs des Magnetisirens, genau wieder dieselbe Lage annehmen und für die Anlage des Ankers wieder genau in einer Ebene zu liegen kommen, so hat man sie wohl nur hauptsächlich wegen dieser Unbequemlichkeit wieder weggelassen. Da ich nun aber gefunden habe, dafs ein zusammengesetzter Magnet, wenn er einmal ordentlich durch Streichen der einzelnen Lamellen magnetisirt worden, sich später, wenn er durch längeren Gebrauch geschwächt ist, sehr vortheilhaft im Ganzen bis zur Sätttigung magnetisiren läfst, so hindert nichts mehr, diese Armaturen wieder anzubringen. Man giebt ihnen am besten eine kreisrunde oder ovale Scheibenform, schraubt und nietet sie ein für allemal unverrückbar fest gegen die Pole, so dafs sie alle Lamellen berühren, und ebnet sie unterwärts durch Feilen und Schleifen genau ab, so dafs beide Polflächen vollkommen in einer Ebene liegen.

5. Einem zusammengesetzen Magneten, wenn er dazu bestimmt ist, eine Last zu tragen, giebt man eine besonders dicke Mittellamelle zur Anlage des Trageisens, weil von dieser dickern Lamelle aus der freie Magnetismus am kräftigsten auf die Vertheilung des Magnetismus im Trageeisen wirkt. Bei dem Magnetelektromotor aber mufs die kräftigste Einwirkung des Magneten auf die Eisenkerne des Inductors nicht dann stattfinden, wenn dieselben den Magnetpolen gerade gegenüberstehen, sondern wenn dieselben eben bei den Magnetpolen angekommen sind, und wenn sie dieselben gerade verlassen haben. Denn es ist bekannt, dafs die Funken einer solchen Maschine am stärksten sind, wenn die Stromunterbrechung in der angegebenen Stellung des Inductors geschieht. Aus diesem Grunde mufs der Magnet des magneto-elektrischen Rotationsapparats nicht in der Mitte, sondern oben und unten eine dickere Lamelle haben, damit von oben und von unten aus, die stärkste Einwirkung auf die ankommenden und fortgehenden Eisenkerne stattfinden kann.

Diese Einrichtung des Magneten ist um so nothwendiger, wenn er die oben emphohlenen Armaturen von weichem Eisen nicht hat. Bei den Magneten in der Stöhrer'schen zusammengesetzten Maschine, ist diese Einrichtung aber weniger nöthig, weil die Eisenkerne des Inductors nicht bei den breiten Flächen der obersten und untersten Lamelle ankommen und weggehen, sondern vielmehr bei den schmalen Seiten mehrerer Lamellen zugleich.

6. Die Methode des Magnetisirens eines zusammengesetzten Magneten im Ganzen ist folgende: Man legt den zu magnetisirenden hufeisenförmigen zusammengesetzten Magneten mit seinen Polen gegen die Pole eines Elektromagneten, so dafs sich die gegenseitigen Polflächen genau berühren. Hat der Stahlmagnet keine Armaturen, und sind seine Polflächen gröfser, als die des Elektromagneten, so schiebt man zwei dicke Eisenplatten von der Gröfse der Polflächen des Stahlmagneten zwischen die beiderseitigen Pole und schliefst jetzt erst durch die Drahtspirale des Elektromagneten eine kräftige galvanische Kette, natürlich so, dafs der Pol des Elektromagneten, welcher an dem mit *N* bezeichneten Pole des Stahlmagneten liegt, der Südpol wird. Der von mir angewandte Elektromagnet ist der oben erwähnte von 12 Zoll Länge und 1⅓ Zoll Dicke der Schenkel; der Elektromotor eine Young'sche Säule von 11 Zink- und 11 Kupferplatten, von 9 Zoll Seite, welche zu 5 Paaren kombinirt sind, und in einem Bleikasten stehen, der mit Schwefelsäure und Salpetersäure gesäuertes Wasser enthält.

So lange die Kette geschlossen ist, zeigt der Stahlmagnet keine Spur von Magnetismus; eine Magnetnadel, die man horizontal um den gleichfalls horizontal liegenden Magneten herumführt, richtet ihren Nordpol nach dem Südpol des Elektromagneten, als wenn der Nordpol des Stahlmagneten gar nicht da wäre; kommt man mit der Magnetnadel bis zum Bogen des Stahlmagneten, so kehrt sie sich um, und richtet den Südpol gegen den Nordpol des Elektromagneten, als wenn der daneben liegende Südpol des Stahlmagneten nicht vorhanden wäre.

Legt man einen Eisenstab quer über die Schenkel des Stahlbündels, so wird er nirgends, weder ganz nahe an den Polen, noch in der Mitte, noch am Bogen angezogen: also wohl ein Beweis, dafs durch die Kraft des Elektromagneten aller Magnetismus der ganzen Stahlmasse so vollständig vertheilt, gebunden, und auf den kleinsten Raum an den Polen concentrirt ist, wie es beim Streichen eines Stahlbügels, selbst an einem sehr grofsen Stahlmagneten, nicht wohl zu Stande kommt. Liegt nämlich ein gestrichener Stahlbügel mit seinen Polen noch an den Polen eines grofsen Streichmagneten, so findet man, dafs ein quer über seine Schenkel gelegter Eisenstab zwar in der Nähe des Bogens nicht anhaftet, in der Mitte zwischen Bogen und Polen aber schon anfängt etwas zu kleben, dann aber weiter im untersten Drittel ziemlich bedeutend angezogen wird, — ein Beweis, dafs der vertheilte Magnetismus in demselben nicht bis auf das äufserste Ende der Pole gedrängt und gebunden, sondern hier in einem gröfsern Raume, der einige Zoll beträgt, noch zerstreut ist.

Nachdem die Kette einige Minuten geschlossen gewesen ist, während welcher Zeit man mit einem dicken Eisenstück, vom Bogen nach den Polen zu, über beide Seiten des Stahlmagneten öfter hinwegstreicht, schliefst man die Kette durch einen kurzen dicken Kupferbogen und löst dann ein Ende der Drahtspirale des Elektromagneten von der Galvanischen Batterie und entfernt darauf auch den dicken Kupferbogen wieder von derselben, worauf man alsdann die Batterie abermals durch die Spirale des Elektromagneten schliefst. Je nach der Gröfse der zu magnetisirenden Stahlmasse, schliefst man die Batterie durch die Spirale des Elektromagneten in der angegebenen Art drei bis zehn Mal. Durch das öftere Schliefsen der Batterie, wodurch urplötzlich der Magnetismus des Elektromagneten gleichsam stofs- oder schlagweise auf den zu vertheilenden Magnetismus im Stahlbündel wirkt, wird derselbe kräftiger im Stahl vertheilt, als wenn man den Stahl an den schon erregten Elektromagneten anlegen und ruhig liegen lassen

wollte; gerade so, wie in der Mechanik eine Last durch den ruhigen Druck auf ihre Unterlage nicht so gewaltig einwirkt, als wenn sie mit Kraft geschwungen wiederholt darauf niederfährt.

Endlich bricht man den Stahlmagneten, der jetzt bis zur Sättigung magnetisirt ist, von den Polen des noch erregten Elektromagneten sanft ab, indem man ihn zuerst etwas abwärts beugt, in die dadurch entstandene Spalte zwischen den Polen ein Stück Pappe oder eine Holzplatte steckt, und ihn sodann wieder aufwärts beugt, so daſs er wieder in einer Ebene mit dem Elektromagneten und diesem genau gegenüber liegt.

In dieser Lage zieht man ihn ganz langsam und so, daſs seine Pole genau den Polen des erregten Elektromagneten gegenüber bleiben, immer weiter fort, bis die beiderseitigen Pole etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuſs auseinander geführt sind. Jetzt erst legt man ihm einen Anker vor, und entfernt ihn ganz aus dem Bereich des Elektromagneten. Diese Art des Abnehmens des Stahlmagneten vom Elektromagneten ist wohl zu berücksichtigen, weil, wenn man denselben ohne Weiteres plötzlich vom erregten Elektromagneten abnähme, oder wenn man ihm vor der Abnahme einen oder mehrere schwere Anker vorlegte und diese dann nach dem Auseinandernehmen plötzlich abschöbe, der Magnet, wie oben gezeigt wurde, durch den Rückstoſs des, über das Verhältniſs der Coërcitivkraft der Stahlmasse, an den Polen gehäuften und durch den Elektromagneten oder die vorgelegten Anker gebundenen freien magnetischen Fluidums, einen bedeutenden Theil seines Magnetismus verlieren würde. Dieses plötzliche Zurückprallen der an den Polen unverhältniſsmäſsig angehäuften Menge freien Magnetismus, wodurch viel freier Magnetismus von den Polen nach der Mitte der Stahllamellen mit hinübergerissen wird, der im entgegengesetzten Falle hier für die Dauer erhalten worden wäre, wird durch die angegebene Methode des Auseinandernehmens vermieden.

Was nun diese Magnetisirungsmethode leistet, will ich in zwei Beispielen zeigen.

Ein kleiner aus 5 Lamellen bestehender Magnet, 4,281 Pfund preufs. schwer, nach dieser Methode magnetisirt, trägt, nachdem der Anker wiederholentlich abgeschroben worden war, sehr constant 65 Pfund.

Wenn man die Haecker'sche, von Hr. Elias abgeänderte, Formel zur Berechnung der Tragkraft eines Magneten:

$$z = 13{,}23 \sqrt[3]{p^2},$$

worin p das Gewicht des Magnets, 13,23 die Tragkraft eines Magnets von der Gewichtseinheit, in Kilogrammen ausgedrückt, bedeutet, für preufsische Pfunde berechnet, so lautet die Formel:

$$z = 17{,}045 \sqrt[3]{p^2}.$$

Berechnet man nach dieser Formel die Tragkraft des obigen Magneten von 4,281 preufs. Pfunden, so erhält man als seine Tragkraft 44,998 Pfund; — er trägt also in Wirklichkeit 20 Pfund mehr, als er, nach dieser Formel berechnet, tragen sollte.

Der Magnet aus meinem Magnetelektromotor wiegt 27 Pfund; nach der Formel:

$$z = 17{,}045 \sqrt[3]{27^2}$$

berechnet, wäre seine Tragkraft 153,405 Pfund; allein er trägt in Wirklichkeit sehr constant 170 Pfund.

Hiernach übertrifft die genannte Magnetisirungsmethode, wenn man von allem Unterschiede, der zwischen dem Elias'schen und meinem Magnete sonst stattfinden könnte, abstrahirt, die Elias'sche Magnetisirungsmethode noch um ein Bedeutendes, und sie hat überdiefs den grofsen Vortheil, dafs zusammengesetzte Magnete des Magnetisirens wegen nicht auseinander genommen werden müssen, was immer umständlich und für grofse Magnete mit Armaturen von weichem Eisen, bedenklich ist, weil man nicht weifs, ob

beim Zusammensetzen die Polflächen wieder genau in eine Ebene zu liegen kommen werden.

Ich will hier nur noch bemerken, dafs alle complicirte, künstliche Streichmethoden nur dann passen, wenn man sich schwacher Streichmagnete bedient; bei starken Streichmagneten, namentlich Elektromagneten, sind sie nutzlos oder auch schädlich. Als Belag hierfür führe ich nur an, dafs, wenn man versucht einen Stahlbügel an einem starken Elektromagneten nach der Methode des Doppelstrichs zu magnetisiren, indem man nämlich den Bogen desselben an die nahe zusammenstehenden Pole des Elektromagneten anlegt und ihn nun mit vorgelegtem Anker einigemal nach der Regel hin und herschiebt, und, wenn der Bogen wieder an den Polen angekommen ist, ihn abhebt, derselbe jetzt — gar nicht magnetisch ist.

Ob Hr. Elias *zusammengesetzte* Magnete durch die elektrische Spirale *mit einem Mal* magnetisirt habe, weifs ich nicht, da mir sein Aufsatz in diesen Annalen nicht zur Hand ist. Ich habe versucht, den obigen Magneten von 4 Pfund 9 Loth auf die Weise zu magnetisiren, dafs ich seine 5 Lamellen, zusammengeschraubt, auf einmal durch eine elektrische Drahtspirale nach der Elias'schen Methode hindurchführte: ich erhielt hierdurch dasselbe Resultat, wie ich es durch meine eben angegebene Methode auch erhielt. Dieser Magnet trug gleichfalls 65 Pfund. Wenn daher der Elias'sche Magnet ein zusammengesetzter war, und er die einzelnen Lamellen magnetisirte und darauf vereinigte, so hat er wohl durch unzweckmäfsiges Zusammenlegen der einzelnen Lamellen den Magnet geschwächt, und darum nicht eine so grofse Tragkraft erhalten, wie ich.

Es ist nicht abzusehen, warum eine solche Drahtspirale, wenn sie nur stark genug ist, nicht ein ganzes Bündel von Stahlstäben auf einmal so stark magnetisiren sollte, wie eine einzelne Lamelle, da *umgekehrt* ein in der Spirale steckendes *Bündel von Eisenstäben*, wenn es durch Annähern eines Magneten zum Magneten wird, einen stärkern

elektrischen Strom in der Spirale erregt, als ein *einzelner massiver Eisenstab.*

7. Es ist eine allgemeine bekannte Thatsache, dafs ein kleiner Magnet verhältnifsmäfsig einen weit gröfsern Magnetismus besitzt, als ein grofser, und dafs bei magnetischen Magazinen die Kraft in einem viel geringeren Verhältnifs zunimmt, als die Zahl der Stäbe, was Coulomb schon durch Versuche bewiesen hat. Warum diefs der Fall ist, wird wohl sehr einleuchtend, wenn man bedenkt, dafs durch Vermehrung magnetischer Lamellen wohl der freie Magnetismus an den Polen vermehrt werden könnte, nicht aber ebenso die Kraft, welche diesen freien Magnetismus der Pole auseinander hält, nämlich die Coërcitivkraft. Man mufs annehmen, dafs in einer freien, nicht durch einen Anker geschlossenen, bis zur Sättigung magnetisirten Lamelle, der an den Polen gehäufte freie Magnetismus und die Coërcitivkraft des Stahls sich im Gleichgewichte befinden; legt man zwei, drei, vier magnetisirte Lamellen mit gleichnamigen Polen aufeinander, so würde man dadurch den freien Magnetismus um zwei, drei, vier Mal vermehren, wenn man ebenso auch die Coërcitivkraft um zwei, drei, vier Mal vermehren könnte, damit wieder Gleichgewicht zwischen dem vermehrten freien Magnetismus an den Polen und der Coërcitivkraft bestehen bliebe. Da aber durch das Zusammenlegen mehrerer Lamellen nur der freie Magnetismus der Pole und bekanntlich nicht ebenso die Coërcitivkraft des Stahls vermehrt wird, so wird von dem an den Polen gehäuften freien Magnetismus vieler zusammengelegter Lamellen soviel die Schenkel entlang zurückfallen und sich neutralisiren, bis der freie Magnetismus der Pole der jetzt vorhandenen coërcirenden Stahlmasse porportional ist; es wird nur so viel freier Magnetismus nach dem Zusammenlegen bestehen bleiben, als sich mit der Coërcitivkraft der Stahlmasse im Gleichgewicht erhalten kann. Die Ursache, dafs ein sehr grofser Magnet verhältnifsmäfsig nicht so stark ist als ein kleiner, liegt also nicht im Mangel einer grofsen

Menge Magnetismus, sondern im Mangel hinreichender Coërcitivkraft *für* diese grofse Menge Magnetismus.

Es fragt sich nun, ob wir Mittel besitzen, die Coërcitivkraft zu vermehren, oder derselben auf sonst eine Weise zu Hülfe zu kommen? Die Erfahrung hat gelehrt, dafs eine Magnetnadel, welche in der Mitte weich und breiter als an den Polen ist, den stärksten Magnetismus annimmt und ihn am constantesten behält. Die Theorie kann für diese Erfahrung sehr wohl einen Erklärungsgrund angeben. Mag der innere Zustand der magnetischen Kräfte in einem Stahlstabe seyn, wie er immer wolle: nach den äufsern Erscheinungen zu urtheilen, darf man sich jeden stabförmigen Magneten als aus zwei Magneten, von der halben Länge bestehend, denken, in dessen Mitte der freie Südmagnetismus der nördlichen Hälfte und der freie Nordmagnetismus der südlichen Hälfte sich gegenseitig vollständig binden; wodurch es dann kommt, dafs nur an den Enden des Stabes sich freier Magnetismus zeigt, in seiner Mitte aber von freien Magnetismus keine Spur zu entdekken ist. Bricht man einen Magneten in der Mitte entzwei, und nimmt die Hälften von einander, so hört jetzt die gegenseitige Bindung hier auf, und die beiden Hälften zeigen an ihren Bruchstellen den frei gewordenen entgegengesetzten Magnetismus. Die beiden Bruchstücke sind nun wieder aus je zwei Magneten bestehend zu denken, in deren Mitte zwei entgegengesetzte Pole sich vollkommen binden, und an deren freien Enden nur entgegengesetzter Magnetismus erscheint — und so immer weiter, so lange noch eine Theilung mechanisch möglich ist.

Da nun der Begriff der Polarität es schon in sich schliefst, dafs durch Vermehrung der polaren Kraft an einem Pole die Vermehrung derselben an dem entgegengesetzten Pole nothwendig folgt, so leuchtet ein, dafs je mehr Magnetismus an den Polen der Mitte eines Magnetstabes gebunden werden kann, desto mehr freier Magnetismus an den Endpolen wird bestehen müssen. Man kann also sagen, dafs ein Magnet um so stärker ist, je mehr und je stärker

in seiner Mitte freier Magnetismus gebunden ist. In einem regelmäfsigen Magneten (der nur zwei Pole hat) darf an den Mittelpolen aber nur so viel Magnetismus seyn, als gebunden werden kann; denn bliebe hier Magnetismus frei, so stellte er Folgepole dar; alles also, was die Bindung des Magnetismus an den Mittelpolen befördert, vermehrt die freie Kraft an den Endpolen. Die Bindung des freien Magnetismus wird aber bekanntlich durch grofse Masse und durch grofse Weichheit des Stahls oder Eisens befördert. Darum ist die rhomboëdrische Form und die weiche Beschaffenheit der Mitte für einen Magneten die zweckmäfsigste Einrichtung. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch den Versuch leicht bestätigt. Man verfertige sich aus einer und derselben Uhrfeder zwei gleich lange Magnete, einen *A*, in Form zweier gleichschenklicher Dreiecke, die mit der Basis zusammenhängen, den andern *B*, in Form zweier gleichschenklichen Dreiecke, welche mit der Spitze zusammenhängen. Hat man diese gleichschweren und gleichlangen aber verschieden geformten Stahlplättchen an einem und demselben Streichmagneten durch gleichviele Striche magnetisirt, so findet man durch die verschiedene Ablenkung, die beide auf eine Magnetnadel aus gleicher Entfernung hervorbringen, dafs *A* sehr viel stärkere Pole hat als *B*. — Untersucht man die Vertheilung des Magnetismus in dem Magneten *B*, indem man ihn perpendikulär seiner Länge nach langsam an einem Pole einer Magnetnadel vorbeiführt, so findet man sogleich, dafs er nicht zwei, sondern vier Pole hat, nämlich zwei an den beiden Enden *N* und *S* und zwei nahe der Mitte σ und ν, dies- und jenseits derselben.

Man mag diesen Magneten auf was immer für eine Weise magnetisiren, man bringt es nie dazu, dafs er nur zwei regelmäfsige Pole zeigt; immer finden sich in der Mitte auch zwei Pole, die freien Magnetismus zeigen. Die geringe Masse Stahl in seiner Mitte kann nämlich den freien Magnetismus der hier aneinander gränzenden Mittelpole nicht binden; derselbe bleibt frei und stellt Folgepole dar. Des-

halb kann dieser Magnet aber auch nicht stark seyn, denn da sich die ungleichnamigen freien magnetischen Fluida der Pole eines Magneten gegenseitig anziehen und zu vereinigen streben, und daran nur durch die zwischen ihnen liegenden coërcirenden Stahltheilchen verhindert werden, so wird im vorliegenden Falle σ und ν, da sie frei sind und sich nicht gegenseitig binden, anziehend auf die Endpole N und S einwirken, und nur durch die zwischen σ und N und ν und S liegenden coërcirenden Stahltheilchen verhindert werden, sich zu vereinen; binden sich dagegen σ und ν vollständig, so findet ihrerseits keine Anziehung mehr zu N und S statt, sondern N und S streben jetzt unmittelbar sich zu vereinigen, aber sie werden durch die doppelte Entfernung von einander und durch die doppelte Masse coërcirender Stahltheilchen zwischen ihnen daran verhindert, weſshalb jetzt bei N und S eine viel gröſsere Menge freien Magnetismus bestehen und sich mit der Coërcitivkraft im Gleichgewicht erhalten kann.

Hiernach verlohnte es sich vielleicht durch direkte Versuche zu erproben, ob ein hufeisenförmiger Magnet dadurch, daſs man ihn im Bogen dicker als an den Schenkeln machte, eine stärkere und constantere Tragkraft annähme. Doch müſste hierbei berücksichtigt werden, daſs man nicht durch Verbreitung, sondern durch Verdickung der Lamelle im Bogen die Stahlmasse vermehrte, weil im erstern Falle der äuſsere Umfang der Lamelle zu unverhältniſsmäſsig lang gegen die innere Seite würde, wodurch denn der Parallelismus der gleichstarken magnetischen Kräfte über der Breite der Schenkel verloren gehen dürfte, so daſs an den äuſsern Seiten der Lamelle die gröſste Dichtigkeit des Magnetismus um viele Linien weiter vom Ende der Pole zu liegen käme, als an den innern Seiten der Lamelle, wodurch dann vielleicht wieder mehr geschadet, als genützt würde.

Ein anderes Mittel, ebenfalls nicht sowohl die Coërcitivkraft des Stahls zu vermehren, als vielmehr derselben zu Hülfe zu kommen, besitzen wir in der Methode, die Stahllamellen an einem kräftigen Magneten zu streichen

und sie mit *vorgelegtem Anker* abzunehmen; man erhält so eine aufserordentliche Menge Magnetismus an den Polen *gebunden.* Aber ein Magnet mit vorgelegtem bindenden Anker ist zu nichts zu gebrauchen, als eine Last anzuhängen; — denn nimmt man den Anker einmal ab, so wird der Magnet, wie schon oben gezeigt wurde, um so mehr geschwächt, je gröfser die Menge des über das Verhältnifs der Coërcitivkraft des Stahls an den Polen angehäuften und durch den Anker gebunden gehaltenen freien magnetischen Fluidums war. Zwischen diesen beiden Bindungen läfst sich nun aber ein Mittelweg auffinden und auf demselben ein nicht unbedeutender Vortheil gewinnen. Wenn man nämlich einen grofsen zusammengesetzten Magneten in einem gewissen Grade über das Verhältnifs der Coërcitivkraft des Stahls, auf die bekannte, wiederholentlich besprochene Weise, magnetisirt und dann vor Abnahme des das Uebermaafs des an den Polen angehäuften freien Magnetismus bindenden Ankers ein verhältnifsmäfsig starkes Eisenstäbchen in der Nähe der Pole quer über die Schenkel legt, und mittelst der, die einzelnen Lamellen zusammenhaltenden, Schrauben hier auf die Schenkel mit festschraubt, so wird dieses Quereisen, nachdem der gröfsere Anker abgeschoben worden ist, bewirken, dafs sich an den Polen eine gröfsere Menge Magnetismus befindet, als ohne dasselbe durch die alleinige Coërcitivkraft des Stahls hier erhalten werden könnte. Dieses Quereisen unterstützt die Coërcitivkraft, indem es den, über das Gleichgewicht mit der Coërcitivkraft, angehäuften Magnetismus bindet.

Einerseits schadet nun dieses Quereisen, indem es einen Theil des freien Magnetismus *bindet* und verhindert, dafs dieser ganz und ungetheilt auf den Traganker oder die Eisenkerne des Inductors einwirken kann, andererseits aber ist es Ursache, dafs eine gröfsere Menge Magnetismus an den Polen sich befindet, die ohne dasselbe durch die Coërcitivkraft allein da nicht erhalten werden könnte. Da nun aber eine grofse Eisenmasse, in die Nähe der Pole gebracht, den ganzen oder doch den gröfsten Theil des freien Mag-

netismus derselben auf sich bezieht, und von einem kleineren daneben liegenden Eisen ablenkt, so leuchtet ein, daſs dieses kleine Quereisen sehr viel mehr nützt, als es schadet. Es ist nämlich eine bekannte Thatsache, daſs, wenn man eine groſse Eisenmasse gegen die Pole des Magneten gelegt hat, ein selbst sehr leichtes Stäbchen Eisen, welches man jetzt quer über die Pole legt, kaum oder gar nicht mehr angezogen und getragen wird, so daſs man also sieht, daſs die groſse Eisenmasse allen Magnetismus der Pole für sich in Anspruch nimmt. Beim Rotationsapparat also schadet es bei seiner, im Verhältniſs zu der groſsen Eisenmasse der Inductionsrollenkerne, unbedeutenden Gröſse, nur höchst wenig, während diese den Polen gegenüberstehen, — wenn sie aber die Pole verlassen haben, nutzt es sehr viel, weil es den Magnetismus der vom nahe gegenüberstehenden Eisen entblöſsten Pole jetzt erhält.

Es kommt natürlich alles darauf an, daſs man bei dieser Einrichtung ein richtiges Verhältniſs treffe, einmal in Beziehung auf das Maaſs des über das Verhältniſs der Coërcitivkraft gehäuften Magnetismus des Magnets und dann auf die Stärke des miteingeschraubten, die Schenkel des Magneten verbindenden Quereisens. Ferner ist zu berücksichtigen, daſs, wenn ein Magnet eine Last zu tragen bestimmt ist, dieses Quereisen auf eine der äuſsersten Lamellen geschraubt werden muſs; beim Magneten des Rotationsapparats dagegen, wo die stärkste Einwirkung des Magnets auf die Eisenkerne des Inductors dann stattfinden muſs, wenn sie bei den Polen ankommen und fortgehen, muſs dieses Quereisen nicht auf der obern oder untern, sondern auf der Mittellamelle befestigt seyn.

Welches Resultat nun die zweckmäſsige Anbringung eines solchen Quereisens gewährt, will ich durch einige Versuche, welche ich mit meinem 2[illegible]pfündigen Magneten angestellt habe, zeigen; denn für kleinere Magnete ist die angegebene Einrichtung ganz unpassend, weil bei ihnen ein ganz anderes Verhältniſs des Gleichgewichts zwischen Coërcitiv-

citivkraft und freiem Magnetismus der Pole besteht, — nämlich ein viel günstigeres.

Wenn ich diesen Magneten durch einfaches Streichen jeder einzelnen Lamelle an einem Elektromagneten und Abnehmen derselben mit vorgelegtem Anker magnetisirte (was man wohl eine Eisenmagnetisirung nennen könnte, weil der gröfste Theil des so an den Polen angehäuften Magnetismus nicht durch die Coërcitivkraft des Stahls auseinander gehalten, sondern dort durch das weiche Vorlegeeisen gebunden wird), so trug er vor Abnahme des Ankers 250 Pfund. Nach einmaliger Abnahme des Ankers vermochte er kaum noch 130 Pfund zu tragen.

Bei einer zweiten Magnetisirung wurden die einzelnen Lamellen ohne vorgelegten Anker vom Streichmagneten abgenommen, dann aber noch in der Nähe der Pole des Streichmagneten und diesen genau gegenüber mit einem dünnen Eisenstäbchen von der Stärke eines gewöhnlichen Bleistifts versehen und paarweise zusammengelegt, darauf ein Quereisen von einem halben Zoll Breite und zwei Linien Dicke, in diesem Falle, auf die oberste Lamelle gelegt, und mit den sämmtlichen Lamellen zusammen festgeschraubt.

Nachdem jetzt die Eisenstäbchen von den Lamellen eins nach dem andern abgeschoben waren, wurde ein 6 Pfd. schwerer Trageanker gegen die Pole gelegt. Der Magnet trug jetzt 200 Pfund. Nachdem der Anker durch Zulegen von 5 Pfund viermal kurz hintereinander abgerissen worden war, wobei der Magnet gewaltsam erdröhnte, trug er nichtsdestoweniger immer wieder 200 Pfund. Dieselbe constante Tragkraft zeigte der Magnet, wenn er im Ganzen nach der unter §. 6. angegebenen Methode magnetisirt worden war. Das Quereisen wurde nach geschehener Magnetisirung und während die Pole des Magnets etwa 3 Zoll weit von den gegenüberstehenden Polen des erregten Elektromagnets entfernt standen, auf die oberste Lamelle gelegt und festgeschraubt.

Bei Magneten mit Armaturen, die ein für allemal festgenietet sind und die zu Magnetelektromotoren dienen sollen, mufs die Mittellamelle an ihrer Innenseite, etwa 16 bis

18 Linien von den Polflächen entfernt, zwei vorstehende Lappen mit Schraubenlöchern haben, auf welche das *bogenförmige* Quereisen festgeschraubt werden kann, damit für die Welle des Inductors Raum bleibt. Statt dessen kann man auch zwei viereckige, mit diesen Lappen versehene, dünne Eisenplatten, welche die Breite der Schenkel des Magneten haben, und nach vorn bis an die Polflächen reichen, zwischen der mittelsten und der nächsten Lamelle mit einnieten, um auf diese, nach innen vorstehende, Lappen das bogenförmige Quereisen festzuschrauben.

B. Die Eisenkerne der Inductionsrollen.

Hr. Stöhrer nimmt als Material zu den Eisenkernen „mit sicherem, gutem Erfolge“ das beste schlesische Rundeisen, nachdem es sorgfältig ausgeglüht worden ist. Ob statt dessen gut ausgeglühte und in sich isolirte Eisendrahtbündel vorzuziehen seyen, hat er nicht erwähnt. — Hr. Professor Petrina sagt in seiner Brochüre: *Magneto-elektrische Maschine von der vortheilhaftesten Einrichtung* etc. Linz 1844, in dieser Beziehung nichts, als „die Eisenkerne bestehen entweder aus massiven sehr weichen Eisenstücken oder aus Bündeln von sehr gut ausgeglühtem Eisendrahte u. s. w.“ Eine auf Versuche gestützte Erfahrung über den Vorzug der massiven oder Drahtbündel-Kerne bei diesen Maschinen, scheinen von ihnen also nicht gemacht worden zu seyn. Der Theorie nach sollten auch bei diesen Maschinen Drahtbündel den massiven Eisenkernen vorzuziehen seyn, weil die Oberfläche der letztern so wirkt, wie geschlossene Blechcylinder um Eisendrahtbündel, in welchen bekanntlich beim entstehenden und verschwindenden Magnetismus der Kerne elektrische Ströme inducirt werden, welche die Induction in den umgebenden Drahtspiralen schwächen. Für den Vorzug der Eisendrahtbündel scheinen auch die Versuche von Barlow zu sprechen, wonach die magnetische Induction des weichen Eisens, durch den terrestrischen Magnetismus, nicht von der Masse sondern nur von der Oberfläche abhängt; sowie auch die Untersuchungen von

Jacobi und Lenz, wonach, „wenn es sich darum handelt, Inductionsströme durch elektromagnetische Erregung des weichen Eisens zu erzeugen, es in ökonomischer Beziehung vortheilhaft ist, sich der Eisenstangen von gröfserer Anzahl, aber von geringerem Durchmesser, zu bedienen, statt nur eine einzige Eisenstange, aber von vielfachem Durchmesser, zu wählen; vorausgesetzt nämlich, dafs man auf eine gewisse Länge beschränkt ist. Soll z. B. ein n facher Magnetismus erzeugt werden; so bedürfte man im erstern Falle nur eines n fachen, im letztern Falle aber eines n^2 fachen Gewichts an Eisen". (Vergl. diese Annalen Bd. 61. S. 263.)

Ich weifs wohl, dafs diefs von Jacobi und Lenz entdeckte Gesetz zunächst nur auf massive *elektro*magnetisirte Eisenstangen bezogen wird, allein ich glaube, dafs man es auch auf Eisendrahtbündel wohl anwenden darf, insofern solche mit *einer* Drahtspirale umgebene Drahtbündel als einzelne mit Inductionsspiralen umgebene dünne Eisenstangen angesehen werden können, bei denen nur der Unterschied stattfindet, dafs ein Theil dieser Eisendrähte in näherm, ein anderer Theil in weiterm Abstande von den umgebenden Spiralwindungen liegen.

Mit einem gröfsern magnetoelektrischen Rotationsapparate, bei dem in die Inductionsspiralen verschiedenartige Eisenkerne beliebig eingesetzt werden konnten, und welcher im Jahre 1844 in der Gewerbeausstellung zu Berlin ausgestellt war, habe ich vor mehreren Jahren vielfache Versuche mit massiven Eisenkernen, Drahtbündelkernen und Blechcylindern, geschlossenen und aufgeschlitzten, angestellt, und mich durch diese Versuche überzeugt, dafs auch bei diesen Maschinen weiche, unter sich gut isolirte Eisendrahtbündel, den massiven Eisencylindern in jeder Beziehung, sowohl, wenn es sich darum handelt, eine grofse Stromgröfse, als auch eine grofse Stromspannung hervorzubringen, also bei kurzen dicken sowohl als auch bei langen dünnen Inductionsspiralen, bei Weitem vorzuziehen sind. Hr. Prof. Dove behauptet zwar das Gegentheil; in seinen

„Untersuchungen im Gebiete der Inductionselektricität. Berlin 1842". Seite 58, sagt Derselbe: „Das Endergebnifs der angestellten sehr weitläufigten Versuchsreihe war, dafs in Beziehung auf physiologische Wirkung, Erwärmung, Ablenkung der Galvanometernadel, Magnetisiren des weichen Eisens, chemische Zersetzung und Funken der massive Cylinder überwiegt über eiserne Drahtbündel. Wirkt nämlich ein Drahtbündel in der einen Rolle einem massiven Cylinder entgegen, so werden mit Vermehrung der Drähte die Erschütterungen immer schwächer". Ueber den hier angewandten Apparat siehe ebendaselbst S. 57. — Ich kann nur einfach sagen, dafs ich bei meinem Apparate es nicht so gefunden habe. Inductionsrollen mit Kernen aus Eisendrahtbündeln lassen sich sehr solide herstellen, wenn man folgendermafsen verfährt.

Zwei genau abgedrehte etwa 3 Linien dicke runde eiserne Scheiben, von etwas gröfserem Durchmesser als die Eisendrahtkerne werden sollen, haben auf einer Seite in der Mitte einen dicken Zapfen, mittelst dessen sie auf die Ankerplatte durch eine Schraube befestigt werden können, auf der andern Seite 3 in gleicher Entfernung unter sich und vom Mittelpunkt der Scheibe genau senkrecht eingeschraubte dickere Eisendrähte, von der Länge der Drahtbündel. Auf diese 3 feststehende Eisendrähte werden nun die locker zusammengebundenen Bündel von dünnen Eisendrähten, welche alle gleich lang und konisch zugeschliffen seyn müssen, etwa so, wie es bei den gewöhnlichen Haarnadeln zu geschehen pflegt, aufgesteckt und durch Klopfen und Rütteln auf die Eisenscheibe hinabgedrückt, so dafs alle die Eisenscheibe berühren, zu dieser senkrecht stehen und genau einen etwas dünneren Cylinder bilden, der durch festumgeschnürte Eisendrähte in seiner Stellung festgehalten wird. Jetzt stellt man das Ganze über eine Spirituslampe und erhitzt es so, dafs Siegellack, das man darauf legt, schmilzt und durch die ganze Masse des Drahtbündels sich hineinzieht. Nach dem Erkalten nimmt man die umschnürenden Eisendrähte von dem jetzt soliden Cy-

linder hinweg und schiebt und kittet zwei ringförmige Holzscheiben, von denen die untere durch Anliegen gegen den vorstehenden Rand der Eisenscheibe, die obere durch 3 oder 4 etwas umzubiegende Drähte des Drahtbündels, welche in die äufsere Fläche des Holzringes versenkt sind, in ihrer Lage erhalten werden. Jetzt kann man, der gröfsern Genauigkeit wegen, diese so vorgerichteten Rollen noch auf die Drehbank nehmen, die Holzringe genau abdrehen und so, dafs die freien Enden der Drahtbündel etwa 1 Linie aus den Holzringen hervorragen. Zugleich ebnet man durch Feilen und Schleifen diese Stirnseiten der Eisendrahtbündel so, dafs, wenn sie auf die Ankerplatte aufgeschraubt worden sind, beide genau in einer Ebene zu liegen kommen und möglichst nahe vor den Polen des Magnets rotiren können. Nachdem jetzt die Inductionsspiralen auf diese Eisendrahtbündel zwischen den beiden Holzringen aufgewickelt sind, hat man eben so solide Inductionsrollen, wie die sind, welche massive Eisenkerne haben.

C. Der Commutator.

Der Stöhrer'sche Commutator giebt gleichgerichtete *Trennungs*ströme — und hat dadurch den Vorzug vor dem Oertling'schen Commutator, der bei einer Umdrehung des Inductors zwei in *entgegengesetzte Richtung* gehende *Trennungs*ströme giebt. Handelt es sich aber darum, einen gleichgerichteten *ununterbrochenen* Strom zu haben, so ist dagegen der Oertling'sche Commutator dem Stöhrer'schen vorzuziehen, denn dieser giebt zwar einen gleichgerichteten, keineswegs aber einen *ununterbrochenen* Strom. Der Grund hiervon liegt darin, dafs bei dem Stöhrer'schen Commutator die Stromwechselungs-Vorrichtung mit der Stromunterbrechungs-Vorrichtung in Eins vereint sind, wogegen bei dem Oertling'schen Commutator diese Vorrichtungen von einander getrennt, benutzt werden können. Der Oertling'sche Commutator mufs so construirt seyn, dafs die halbkreisförmigen Metall-Stücke der beiden Commutatorwalzen, welche die beiden Enden der Inductionsspirale repräsenti-

ren, nicht vollständig, sondern etwas weniger, die Holzeinsätze dagegen etwas mehr als den vollen halben Umfang der Walzen bilden, und dafs die beiden gespaltenen Federn, von denen eine oben, die andere diametralentgegengesetzt unten auf den Walzen aufliegt, nicht einen gröfsern Abschnitt des Umfangs der Walzen berühren, sondern dafs die beiden Arme derselben nur in einer schmalen Linie, parallel der Axe der Walze, aufliegen, dergestalt, dafs bei der Umdrehung des Inductors die Arme dieser Federn niemals das Metall *beider* Walzen gleichzeitig berühren können, andererseits aber auch, dafs in dem Moment, wo die Federn das Metall der Walzen wechseln, nicht eine zu grofse Zeit vergeht, während welcher die Federarme gleichzeitig auf den Holzeinsatz zu liegen kommen. Im ersten Falle, wenn die Federn gleichzeitig das Metall beider die Spiraldrahtenden bildenden Walzen berührten, würde die Inductionsspirale durch diese Federn selbst geschlossen und der Strom ginge also, so lange diese Schliefsung dauert, durch diese Federn selbst, und nicht durch die meistens gröfsern Widerstand leistende Vorrichtung, welche zwischen die Federhalter eingeschaltet ist und durch die man den Strom zu führen beabsichtigt, z. B. durch das zu zersetzende Wasser oder durch die Spirale des zu erregenden Elektromagneten. Im andern Falle, wenn die Federn, beim Wechseln des Metalls der beiden Walzen, gleichzeitig längere Zeit mit beiden Armen auf dem Holzeinsatze zu liegen kämen, würde die Inductionsspirale während dieser Zeit gar nicht geschlossen, und es träte eine Unterbrechung des Stroms in der zwischen die Federhalter eingeschalteten Vorrichtung, durch die der Strom beabsichtigtermafsen ununterbrochen geleitet werden soll, ein. Sowohl dieses schädliche Schliefsen der Inductionsspirale durch die Federn selbst, als andererseits das gänzliche Sistiren des Stroms dadurch, dafs keiner der Federarme einen kleinen Zeit-Moment hindurch das Metall einer der beiden Walzen berührt, wird bei dem Oertling'schen Commutator ganz vermieden. Soll mittelst dieses Commutators der Oeff-

nungsstrom (Trennungsstrom, *Extracurrent*) hervorgebracht werden, so werden bekanntlich anstatt der gespaltenen, zwei einfache Federn eingesetzt, von denen jede das Metall ihrer Walze fortwährend berührt, und dann noch eine dritte, die intermittirende Feder, zu Hülfe genommen, welche das Schliefsen und Oeffnen der Spirale rechtzeitig bewirkt, so dafs jetzt durch die zwischen die Federhalter eingeschaltete Vorrichtung z. B. Kohlenspitzen oder durch den menschlichen Körper, der Trennungsstrom hindurchgeht, aber, wie erwähnt, in alternirender Richtung.

Hr. Stöhrer will natürlich auch, „dafs der ursprünglich bei einer Umdrehung zweimal verschieden laufende Strom vollkommen in einen *ununterbrochen* nach derselben Richtung fortlaufenden umgewandelt werde", — aber die Einrichtung seines Commutators ist diesem Zwecke durchaus hinderlich. Die stählernen Halbkreisscheiben seines Commutators, welche die Enden der Inductionsspirale repräsentiren, sind nämlich etwas *gröfser* als volle Halbkreise, so dafs „die Enden derselben einander etwas überragen". Die gespaltenen Federn kommen also bei der Umdrehung des Commutators nothwendig eine kurze Zeit hindurch mit beiden Halbscheiben, die mit den entgegengesetzten Spiraldrahtenden in Verbindung stehen, gleichzeitig in Berührung, und bilden hier eine kurze, beinahe unmittelbare Schliefsung der Inductionsspirale, wodurch also nothwendig bewirkt wird, dafs der Strom in der zwischen die Federhalter eingeschalteten Vorrichtung, durch die beabsichtigtermafsen der Strom ununterbrochen hindurchgehen soll, eine Zeit lang ganz aufhört. Da nun bei der einfachen Stöhrer'schen Maschine, bei einer Umdrehung des Inductors und mithin des Commutators, die gespaltenen Federn zweimal eine Schliefsung der Inductionsspirale durch sich selbst herbeiführen, bei der zusammengesetzten grofsen Maschine aber bei einer Umdrehung sogar dreimal, so leuchtet ein, wie wenig zweckmäfsig dieser Commutator ist, wenn es sich darum handelt, einen *ununterbrochenen* Strom hervorzubringen.

Hierin liegt auch wohl der Grund, warum der Strom der grofsen zusammengesetzten Stöhrer'schen Maschine so wenig geeignet ist einen Elektromagneten kräftig zu erregen. Gerade der Elektromagnet bedarf, um eine gröfsere Last zu tragen, eines möglichst absolut ununterbrochenen Stroms, weil er wohl ein kleineres Gewicht zu tragen vermag, wenn auch der Strom in seiner Spirale aufgehört hat, nicht aber ein gröfseres. Der Strom der Stöhrer'schen Maschine vermag vielleicht, so lange er *fortbesteht*, den angewandten Elektromagneten so stark zu erregen, dafs er einen halben Centner trägt, wenn der Strom aber aufhört durch die Spirale des Elektromagneten zu kreisen, so dürfte derselbe wohl nur noch 10 bis 18 Pfund tragen können. Da nun, wie oben gezeigt worden ist, der Stöhrer'sche Commutator bei einer Umdrehung die Inductionsspirale dreimal durch sich selbst schliefst, so wird der Elektromagnet den halben Centner, welchen er während seiner Erregung tragen kann, bei jeder Umdrehung des Commutators dreimal fallen lassen müssen, während er wohl ein Gewicht von 18 Pfund auch unerregt noch ferner zu tragen vermag.

Das Resultat ist also, dafs der Elektromagnet, durch den grofsen zusammengesetzten Stöhrer'schen Apparat erregt, in Wirklichkeit nur das unbedeutende Gewicht von 18 Pfunden *anhaltend* zu tragen im Stande ist, wogegen mein einfacher Magnetelektromotor mit einem sorgfältig eingerichteten Oertling'schen Commutator einen kleinern Elektromagneten so stark erregt, dafs er einen Centner, und einen gröfseren, dafs er 260 Pfund zu tragen vermag.

Die Einrichtung des Stöhrer'schen Commutators mag für elektrolytische Operationen günstiger seyn, als für die Erregung eines Elektromagneten, einmal weil eine sehr kurze Unterbrechung des Stroms die elektrolytische Thätigkeit nicht sogleich unterbricht, da sich bekanntlich diese Thätigkeit noch eine kurze Zeit über die Dauer des Stroms hinaus fortsetzt, dann aber auch zweitens, weil durch diesen Commutator nicht nur der, bei einer Umdrehung des Inductors zwar dreimal auf sehr kurze Zeit unterbrochene,

gleichgerichtete primäre Strom, sondern auch der, nach jeder Unterbrechung dreimal erfolgende secundäre Oeffnungsstrom (*extracurrent*) durch den Elektrolyten hindurch geführt wird und zwar in gleicher Richtung mit dem primären Strom. Da nämlich die Federn nach jeder Schliefsung der Inductionsspirale durch sie selbst, während dessen der Strom im Elektrolyten aufhört, beim Wiedereröffnen der Spirale ihrerseits, die, die beiden Enden der Spirale repräsentirenden eisernen Scheiben des Commutators *wechseln*, so wird der secundäre Strom, der ursprünglich immer die entgegengesetzte Richtung des primären hat, hierdurch auch wieder ausgewechselt, mithin mit dem primären Strome nach einer Richtung hin durch den Elektrolyten geführt.

Der Strom der Stöhrer'schen Maschine ist also, wie man sieht, ein sehr complicirter: es kreist durch die zwischen die Federhalter eingeschaltete Vorrichtung einmal der primäre gleichgerichtete Strom, dieser hört aber dreimal bei einer Umdrehung des Inductors auf kurze Zeit auf, nach dem jedesmaligen Aufhören des Stroms tritt nun der momentane, weit stärkere, secundäre Strom, abermals in gleicher Richtung mit dem primären, ein, — und dieser setzt sich dann wieder in dem schwächern primären Strome fort u. s. w. Für die elektrolytische Zersetzung mag nun dieses abwechselnde Ab- und Zunehmen der Stärke, so wie auch das momentane Aufhören des Stroms nicht hinderlich seyn, wenn es sich nur um die Gröfse der Zersetzung handelt, — für die Erregung eines Elektromagneten ist dieser Strom aber ganz unpassend.

IV. *Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, und über die Trennung derselben von Basen; von Heinrich Rose.*

Bekanntlich gehören die quantitativen Untersuchungen der Verbindungen, welche Phosphorsäure enthalten, zu den schwierigsten Aufgaben in der analystischen Chemie. Die Schwierigkeiten wachsen in dem Maafse, als die mit der Phosphorsäure verbundenen Basen zahlreich sind. Denn die verschiedenen phosphorsauren Salze, wenn sie auch alle dieselbe Modification der Säure, die ^{c}Phosphorsäure enthalten, verhalten sich oft gegen gewisse Reagentien sehr ungleich, und werden nicht alle auf eine gleiche Weise zerlegt, wenn sie der Behandlung einer und derselben zerlegenden Substanz unterworfen werden.

Das Verhalten der ^{a} und ^{b}Phosphorsäure gegen Reagentien weicht in vielen Fällen so sehr von dem der gewöhnlichen Phosphorsäure ab, dafs man oft zur Abscheidung jener andrer Methoden sich bedienen mufs, als bei der Bestimmung dieser. In den meisten Fällen ist es aber vortheilhaft, bei quantitativen Untersuchungen jene Modificationen in die gewöhnliche Phosphorsäure zu verwandeln, wodurch die Bestimmung der Phosphorsäure wesentlich vereinfacht wird.

Man stöfst ganz besonders auf Schwierigkeiten hinsichtlich der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure bei der Untersuchung der Asche organischer Körper, die immer Phosphorsäure, und diese häufig als wichtigsten Bestandtheil enthalten. Durch sie werden die quantitativen Analysen dieser Aschen bisweilen so verwickelt, dafs die Resultate derselben sehr oft, auch wenn sie sonst von bewährten Chemikern herrühren, unzuverlässig sind.

Die Hauptursache dieser Schwierigkeiten liegt unstreitig darin, dafs wir keine Methode kennen, durch welche wir in einer complicirt zusammengesetzten Substanz die Phos-

phorsäure so trennen können, dafs man nach Abscheidung derselben die übrigen Bestandtheile leicht und sicher auf ähnliche Weise bestimmen kann, wie diefs z. B. nach Abscheidung der Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure der Fall ist, wenn diese auch mit sehr vielen Basen und auch mit andern Säuren verbunden sind.

Es war daher mein Hauptzweck, als ich anfing mich mit der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure gründlich zu beschäftigen, eine Methode aufzufinden, durch welche man in Mengungen von phosphorsauren Salzen, die jedwede Modification der Phosphorsäure enthalten, diese Säure so abscheidet, dafs sie nicht nur mit grofser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmt werden kann, sondern dafs man nach Abscheidung derselben auch die Basen genau, leicht und ohne durch die Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu untersuchen im Stande ist.

Ich werde bei dieser Arbeit zuerst der Methoden Erwähnung thun, deren man sich bisjetzt zur Trennung der Phosphorsäure von den Basen bedient hat, und den Grad ihrer Anwendbarkeit beurtheilen; später will ich die anführen, die ich selbst für diesen Zweck vorschlage.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Wenn Phosphorsäure, allein im Wasser aufgelöst, ihrer Menge nach bestimmt werden soll, so kann diefs bei jeder Modification der Säure am besten auf die Weise geschehen, dafs man sie mit einer gewogenen Menge frisch ausgeglühten Bleioxyds abdampft, und die abgedampfte Masse glüht. Die Auflösung darf keine Basen enthalten und aufser Phosphorsäure dürfen nur Salpetersäure, oder andere Säuren zugegen seyn, die von dem Bleioxyd durch die Hitze gänzlich verjagt werden können.

Gewöhnlich geschieht die Bestimmung der Phosphorsäure, wenn sie in einer Flüssigkeit neben feuerbeständigen oder flüchtigen Basen, und vielen andern Säuren enthalten ist, auf die Weise, dafs man sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Bei dieser Fällung sind aber

bei weitem mehr Vorsichtsmaafsregeln zu nehmen, als wenn die Magnesia in einer Auflösung durch phosphorsaures Natron und Ammoniak ebenfalls als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden werden soll.

Vor allen Dingen mufs man bestimmt wissen, dafs die Säure als [c]Phosphorsäure in der Auflösung enthalten sey, denn nur diese kann vollständig als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden werden. Nachdem man ferner zu der Auflösung schwefelsaure Magnesia, Ammoniak und eine hinreichende Menge von Salmiak (zur Auflösung des Magnesiahydrats) hinzugefügt hat, darf man das Ganze nicht stark erhitzen, noch weniger kochen, weil sonst Magnesiahydrat gefällt werden kann, sondern nur bis + 30° C. erwärmen und mufs nach einigen Stunden filtriren. Es ist bekannt, dafs man das Salz, nach Fresenius Vorschlag, nicht mit reinem, sondern mit ammoniakalischem Wasser auswaschen mufs. Gegenwart einer grofsen Menge von ammoniakalischen oder von andern Salzen hat keinen Einflufs auf die Fällung des phosphorsauren Ammoniak-Magnesia.

Auf welche Weise die Modificationen der [a] und [b]Phosphorsäure in [c]Phosphorsäure umgewandelt werden können, hat Hr. Weber schon vor einiger Zeit ausführlich auseinandergesetzt [1]).

Wenn die Phosphorsäure in einer Flüssigkeit als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden soll, so darf zur Uebersättigung statt des reinen Ammoniaks nicht eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak angewandt werden. Es scheidet sich dann kohlensaure Ammoniak-Magnesia ab, die langsam sich absetzt, oft die Wände des Glases überzieht und sternförmige Krystallgruppen bildet. Sie kann oft keine Phosphorsäure enthalten, die sich erst als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia absondert, wenn eine gewisse Menge von reinem Ammoniak hinzugefügt wird [2]).

1) Poggendorff's Ann. Bd. 73, S. 137.

2) Das Salz, welches sich absondert, wenn zu einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, mit Chlorammonium versetzt, eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt wird, wird verschieden zusammenge-

Abscheidung der Basen von der Phosphorsäure vermittelst Schwefelammoniums.

Die Metalloxyde, welche in ihren Auflösungen oder im frisch gefällten Zustande durch Schwefelammonium in Schwe-

setzt angenommen. Nach einer Untersuchung von Hrn. Weber, welche aber nicht wiederholt worden ist, besteht dasselbe, nachdem es bei gewöhnlicher, oder bei sehr wenig erhöhter Temperatur getrocknet worden war, im Hundert aus:

Magnesia	21,35
Ammoniak	7,07
Kohlensäure	30,15
Wasser	41,43
	100,00.

Kohlensäure, Magnesia und Ammoniak, (letzteres als Ammoniumplatinchlorid) waren direkt, das Wasser aber aus dem Verluste bestimmt worden. Es ist zweifelhaft, in welcher Verbindung man sich das Ammoniak denken soll. Das Einfachste wäre, es als kohlensaures Ammoniumoxyd in der Verbindung anzunehmen. Ich habe indessen in einer früheren Abhandlung zu zeigen gesucht, dafs ein neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd in fester Form nicht besteht, (Pogg. Annalen, Bd. 46, S. 373) und dafs das wasserfreie kohlensaure Ammoniak (Carbonat-Ammon, $NH^3\ddot{C}$) Verbindungen mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, also auch wohl mit andern Salzen eingehen kann, in welchen es als Paarling anzusehen ist.

Jene Zusammensetzung würde am besten der complicirt erscheinenden Formel: $5\,\dot{Mg}\ddot{C} + 2\,NH^3\ddot{C} + 21\,\dot{H}$ entsprechen. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung im Hundert ist folgende:

Magnesia	21,50
Ammoniak	7,08
Kohlensäure	32,08
Wasser	39,36
	100,00,

welche hinsichtlich des Magnesia- und Ammoniakgehalts sehr gut mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt, weniger genau hinsichtlich des Kohlensäuregehalts, von dem leicht ein Theil beim Trocknen sich verflüchtigt haben konnte. Nimmt man aber das Ammoniak als kohlensaures Ammoniumoxyd im Salze an, und betrachtet letzteres als ein Doppelsalz von neutraler kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Ammoniumoxyd und Wasser, so würde es vielleicht nur 18 Atome von letzterem enthalten, wodurch die berechnete Zusammensetzung um etwas sich ändern würde. — In jedem Falle verdient der Gegenstand noch eine genauere Untersuchung.

felmetalle verwandelt werden, die sich in einem Ueberschuſs des Schwefelammoniums nicht auflösen, pflegt man häufig durch dieses Reagenz von der Phosphorsäure zu trennen. Wenn das Gemenge der phosphorsauren Salze neben solchen Metalloxyden auch Magnesia oder alkalische Erden enthält, so werden diese als phosphorsaure Salze mit den Schwefelmetallen gemengt gefällt, weshalb diese Methode gewöhnlich nur bei Abwesenheit solcher Basen angewandt wird. Aber auch in diesem Falle bedient man sich ihrer selten, wenigstens bei quantitativen Analysen und mehr bei qualitativen Untersuchungen, wo diese Methode der Abscheidung auch oft zweckmäſsig ist. Am häufigsten ist bei den phosphorsauren Basen Eisenoxyd, aber dieses gerade ist, wenn man es in Schwefelmetall verwandelt hat, bekanntlich von allen Schwefelmetallen am schwierigsten abzusondern.

Um zu sehen, ob wirklich das Eisenoxyd durch Schwefelammonium vollkommen in Schwefeleisen verwandelt wird, und kein Rückstand von Phosphorsäure in demselben bleibt, wurde einfach basisches phosphorsaures Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Fe}}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und darauf mit Schwefelammonium versetzt. Der Niederschlag blieb 24 Stunden stehen, ehe er filtrirt wurde. Auf die bekannte Weise wurde er in Eisenoxyd verwandelt. In der vom Schwefeleisen filtrirten Flüssigkeit wurde, ohne vorher das Schwefelammonium zu zerstören, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Hr. Weber hat auf diese Weise zwei Analysen angestellt und folgende Resultate erhalten:

I. 1,322 Grm. des phosphorsauren Eisenoxyds gaben 0,652 Grm. Eisenoxyd und 1,044 Grm. $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$.

II. 1,055 Grm. gaben 0,543 Grm. Eisenoxyd und 0,842 Grm. $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$.

	I.	II.	Berechnet.
Eisenoxyd	49,31	51,47	52,31
Phosphorsäure	50,00	50,61	47,69
	99,31	102,08	100,00.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, wie schwierig es ist, das Eisenoxyd von der Phosphorsäure auf die Weise genau zu scheiden, dafs man es in Schwefeleisen verwandelt. Es zeigte sich, dafs das abgeschiedene Schwefeleisen frei von Phosphorsäure war, denn das erhaltene Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung einer Mengung von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak behandelt, gab keine Spur von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Dahingegen enthielt die geglühte phosphorsaure Magnesia noch Eisen. Sie entwickelte bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, die Auflösung gab mit Ammoniak und Schwefelammonium einen graugefärbten Niederschlag, mit Kaliumeisencyanür eine bläuliche Färbung, und mit Schwefelcyankalium eine rothe Farbe.

Das Resultat dieser Versuche mufs auffallend erscheinen, da man gewifs allgemein der Meinung ist, dafs Metalloxyde durch keine Reagentien so vollständig abgeschieden werden, als durch Schwefelwasserstoffgas und durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle.

Es schien mir wahrscheinlich, dafs ein besseres Resultat erreicht werden kann, wenn die Umwandlung des Eisenoxyds vom phosphorsauren Eisenoxyde in Schwefeleisen auf trocknem Wege geschehe. Indessen auch auf diese Weise wurde kein besseres Resultat erhalten.

Hr. Weber hat darüber folgende Versuche angestellt. Es wurden phosphorsaures Eisenoxyd, $\dddot{\text{Fe}}\,\ddot{\dddot{\text{P}}}$ mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und Schwefel gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt. Es war nicht möglich das Ganze durch die stärkste Hitze, die man vermittelst einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge her-

vorbringen konnte, in den glühenden Fluſs zu bringen. Nach dem Erkalten wurde die zusammengesinterte Masse in heiſsem Wasser aufgeweicht, und das Schwefeleisen abfiltrirt. Er hatte gröſstentheils eine ganz krystallinische Beschaffenheit, und widerstand ziemlich hartnäckig der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure. Es war dieſs also ein höheres Schwefeleisen, wahrscheinlich von der Zusammensetzung des Schwefelkieses. Ungeachtet seiner krystallinischen Beschaffenheit lieſs er sich doch nicht mit reinem Wasser und selbst auch nicht mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aussüſsen, denn das abfiltrirte Waschwasser war dann grünlich gefärbt; es muſste zum Auswaschen mit vielem Wasser verdünntes Schwefelammonium angewendet werden. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure wurde es beim Zutritt der Luft geglüht, sodann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt. Bei der Prüfung zeigte es sich ganz frei von Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure wurde auf die gewöhnliche Weise als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Die Versuche gaben eben so wenig genaue Resultate, wie die durch Schwefelammonium erhaltenen.

In einem Versuche gaben 1,220 Grm. $\dddot{Fe}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ 0,606 Grm. Eisenoxyd und 0,596 Grm. $\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

In einem zweiten Versuche wurden durch 1,292 Grm. $\dddot{Fe}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ 0,636 Grm. Eisenoxyd und 0,954 Grm. $\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ erhalten.

	I.	II.
Eisenoxyd	49,67	49,22
Phosphorsäure	48,85	46,83
	98,52	96,05.

Es ist übrigens zu bemerken, daſs besonders sich das Schwefeleisen mit groſser Schwierigkeit aus einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit scheiden läſst. Bei andern Schwefelmetallen hat man in dieser Hinsicht weniger zu befürchten.

Ab-

Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd nach der Methode von Berthier.

Diese bekannte Methode wird häufig bei quantitativen Untersuchungen angewandt. Sie beruht darauf, dafs die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd gänzlich durch Ammoniak gefällt werden kann, aber nur wenn dieses Oxyd in einem sehr grofsen Ueberschufs zugegen ist.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, um zu sehen, wie grofs die Menge des Eisenoxyds gegen die der Phosphorsäure seyn mufs, damit diefs gänzlich durch Ammoniak gefällt werden könne. Berthier giebt an, dafs auf zwei Theile Phosphorsäure das Eisenoxyd von einem Theile metallischen Eisens nöthig sey. Wird zu wenig von der Eisenoxydauflösung zur Flüssigkeit gesetzt, so dafs kein basisch phosphorsaures Eisenoxyd entstehen kann, so wird durch das Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Es ist ein Unterschied, ob die Säure als Pyrophosphorsäure oder als ^{c}Phosphorsäure durch Eisenoxyd gefällt werden soll.

Setzt man zu einer Auflösung, welche ^{c}Phosphorsäure enthält, z. B. zu einer Auflösung des krystallisirten phosphorsauren Natrons, eine salpetersaure Eisenoxydlösung hinzu, welche die Hälfte am Gewicht an metallischem Eisen von dem der Phosphorsäure enthält, und übersättigt darauf mit Ammoniak, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit noch gelb gefärbt. Setzt man auch selbst noch einmal so viel Eisenoxyd hinzu, als schon genommen worden ist, so ist zwar, nachdem man von Neuem mit Ammoniak übersättigt hat, die abfiltrirte Flüssigkeit fast farblos; wird sie aber mit Schwefelammonium versetzt, so wird sie, wenn auch nicht sogleich, doch schon nach einer halben Stunde grün, und setzt nach längerer Zeit schwarze Flocken von Schwefeleisen ab. — Wird ferner der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgesüfst, so fängt das Waschwasser bald an, gelb durchs Filtrum zu laufen, was in einem noch viel höherem Grade der Fall ist, wenn zum Auswaschen ammo-

niakalisches Wasser angewandt wird; das Waschwasser läuft dann zuletzt tief dunkelroth gefärbt ab.

Wenn in der Auflösung Pyrophosphorsäure enthalten ist, so gehört eine noch gröfsere Menge von Eisenoxyd dazu, um die Säure, an dasselbe gebunden, aus der Flüssigkeit zu scheiden. Es ist oft eine acht- bis zehnfach gröfsere Menge dazu nöthig, als die Angabe von Berthier vorschreibt. Dann wird endlich eine Flüssigkeit erhalten, die, wenn sie von dem äufserst voluminösen Niederschlag abfiltrirt worden ist, klar und farblos ist; wird aber der Niederschlag ausgesüfst, so läuft das Waschwasser gefärbt durchs Filtrum, oft von dunkelrother Farbe. Wäscht man mit kochendem Wasser aus, so geht zwar das Waschwasser anfangs klar durchs Filtrum; wenn dasselbe aber auf dem Niederschlage zu erkalten anfängt, so färbt sich das ablaufende Wasser anfangs gelb und später dunkelroth.

Setzt man die salpetersaure Eisenoxydauflösung zu der Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes, z. B. zu der des pyrophosphorsauren Natrons, so entsteht, selbst wenn die Eisenoxydauflösung viel freie Salpetersäure enthält, ein weifser Niederschlag, der auch durchs Zusetzen einer gröfsern Menge von Salpetersäure sich nicht leicht löst, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Durch Uebersättigung mit Ammoniak entsteht eine ganz klare rothe Auflösung, wenn nicht mehr Eisenoxyd angewandt wird, als nach der Vorschrift von Berthier erforderlich ist. Nur wenn weit mehr Eisenoxyd hinzugefügt worden ist, wird eine braunrothe Fällung durch Ammoniak bewirkt. — Beim Zusetzen einer salpetersauren Eisenoxydauflösung, welche freie Salpetersäure enthält, zu einer Auflösung von einem ^{c}phosphorsauren Salze entsteht kein Niederschlag; erst durch Uebersättigung mit Ammoniak wird das phosphorsaure Eisenoxyd gefällt.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die Methode von Berthier wenigstens bei genauen Untersuchungen nicht angewandt werden darf, bei qualitativen Untersuchungen hingegen kann sie bisweilen von Nutzen seyn.

Hr. v. Kobell hat die Methode von Berthier auf eine glückliche Weise modificirt [1]). Während man nach der Vorschrift von Berthier, wenn dieselbe auch ein gutes Resultat geben würde, die Phosphorsäure aus einer Flüssigkeit nur abscheiden konnte, wenn dieselbe Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und Alkalien aber keine andere Basen enthält, kann man nach der Methode von Kobell sie von der Talkerde, und von allen den Metalloxyden trennen, welche zu den starken Basen gehören, und aus ihren Auflösungen durch kohlensaure Baryterde in der Kälte nicht gefällt werden.

Die Methode besteht darin, dafs man die phosphorsaure Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auflöst, zu der Auflösung eine Eisenoxydauflösung hinzufügt und das Ganze, statt mit Ammoniak, mit einem Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde in der Kälte versetzt. Dadurch wird alle Phosphorsäure, an Eisenoxyd gebunden, durch die kohlensaure Erde vollständig gefällt, während das Metalloxyd, an Chlorwasserstoffsäure gebunden, aufgelöst bleibt. v. Kobell schreibt eigentlich zur Uebersättigung kohlensaure Kalkerde vor; kohlensaure Baryterde ist indessen vorzuziehen.

Ist die Menge des Eisenoxyds, das hinzugefügt wurde, bekannt, so braucht man nur den ausgewaschenen und gelinde geglühten Niederschlag aufzulösen, und die Baryterde aus der Auflösung durch Schwefelsäure zu fällen, um aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde das der kohlensauren Baryterde zu berechnen, wodurch sich dann das der Phosphorsäure ergiebt. — In der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit scheidet man die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die an Phosphorsäure gebunden war.

Die Methode giebt genügende Resultate. Hr. Weber löste 1,965 Grm. geglühte phosphorsaure Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auf. Zu der Lösung wurde eine Auflösung von 1,284 Grm. metallischen Eisens in Königswasser, und

1) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 36. S. 301.

darauf ein Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde hinzugesetzt. Bei concentrirten Flüssigkeiten wird dadurch kaum ein Niederschlag erzeugt; durch Verdünnung mit Wasser entsteht aber eine voluminöse hellbraune Fällung. Die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure von der aufgelösten Baryterde befreit, gab, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, 2,005 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia.

Es war also ein kleiner Ueberschufs erhalten worden. Dieser bestand in Eisenoxyd, das doch nicht ganz vollkommen durch die kohlensaure Baryterde fortgeschafft worden war. Die Auflösung des geglühten Niederschlags gab mit Ammoniak und Schwefelammonium eine graue Fällung; noch deutlicher aber zeigte sich die Gegenwart des Eisenoxyds durch Schwefelcyankalium.

Da der durch kohlensaure Baryterde gefällte Niederschlag sehr voluminös ist, so schlägt v. Kobell vor, für den Zweck der blofsen Trennung, die phosphorsaure Verbindung, wenn deren Base in Kalihydratlösung unauflöslich ist, zuerst mit Kalilauge zu behandeln, um dadurch den gröfsten Theil der Phosphorsäure auszuziehen. Man braucht dann zur Auflösung der mit Kalilösung behandelten Verbindung nur eine kleine Menge von Eisenoxydauflösung hinzuzufügen, wodurch die Fällung minder voluminös wird.

Abscheidung der Phosphorsäure durch kohlensaure Baryterde.

Da die Abscheidung der Phosphorsäure nach der Kobell'schen Methode ziemlich gut gelungen war, so versuchte ich starke Basen von der Phosphorsäure blofs durch kohlensaure Baryterde ohne Zusatz von Eisenoxydauflösung zu scheiden. Ich mufste gegen diese Scheidung mifstrauisch seyn, da reine Phosphorsäure aus ihrer wäfserigen Auflösung nicht vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt wird. Der Erfolg war indessen gegen alle Erwartung ein günstiger.

Hr. Weber löste 1,229 Grm. der geglühten phosphorsauren Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auf; die Lösung

wurde mit kohlensaurer Baryterde längere Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Schwefelsäure von der Baryterde geschieden, gab, mit schwefelsaurer Magnesia bei einem Zusatze von Salmiak und Ammoniak, 1,216 Grm. geglühte phosphorsaure Magnesia.

Die vom Niederschlage getrennte, und durch Schwefelsäure von der Baryterde befreite Flüssigkeit gab, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt, 1,290 Grm. geglühte phosphorsaure Magnesia.

Die beiden bei der Analyse erhaltenen Mengen der geglühten phosphorsauren Magnesia sollten eigentlich einander gleich, und auch mit der Menge übereinstimmen, welche zu der Untersuchung angewandt worden war. Sie weichen aber nicht bedeutend von einander ab. Dafs etwas weniger Phosphorsäure erhalten worden war, war eine Folge davon, dafs die Säure der angewandten pyrophosphorsauren Magnesia durch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure nicht ganz vollständig in ᶜPhosphorsäure übergeht.

Es wurden erhalten:

		der Berechnung nach:
Magnesia	36,95	36,61
Phosphorsäure	62,49	63,39
	99,44	100,00.

Abscheidung der Phosphorsäure durchs Schmelzen der phosphorsauren Verbindungen mit kohlensaurem Alkali.

Sehr viele phosphorsaure Salze werden durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig zerlegt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses aufser dem überschüssigen kohlensauren nur das phosphorsaure Alkali auf, wenn die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen in der Auflösung des kohlensauren Alkali's unauflöslich sind.

Aber gerade einige von den phosphorsauren Salzen, welche am häufigsten bei Untersuchungen, namentlich bei der Untersuchung der Aschen organischer Körper vorkommen, werden nicht vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt. Es sind diefs die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden, und namentlich die *phosphorsaure Kalkerde.*

Ich habe zu oft wiederholten Malen das letztere Salz sowohl mit kohlensaurem Kali, als auch mit kohlensaurem Natron, so wie auch mit einer Mengung beider kohlensaurer Alkalien geschmolzen, aber nie eine vollständige Zersetzung bewirken können, wenn auch die Verhältnisse der Materialien mannigfaltig modificirt, und sehr verschiedene Hitzgrade angewandt wurden. Die Menge der zersetzten phosphorsauren Kalkerde war in den verschiedenen Versuchen sehr verschieden; bisweilen enthielt der im Wasser unlösliche Rückstand der geschmolzenen Masse nur sehr wenig kohlensaure Kalkerde.

Die phosphorsaure Kalkerde läfst sich in gröfserer Menge, aber auch nicht vollständig, durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzen. Wird dieselbe im nicht geglühten Zustande mit einer concentrirten Auflösung des kohlensauren Alkali's in der Kälte behandelt, so findet eine fast vollständige Zersetzung statt. Wird das Ungelöste sehr gut ausgewaschen, so wird in der chlorwasserstoffsauren Auflösung desselben durch Ammoniak nur eine geringe Trübung von phosphorsaurer Kalkerde erzeugt. — Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit kohlensaurer Kalkerde, in der Kälte behandelt, wirkt daher nicht auf diese ein.

Wird hingegen geglühte phosphorsaure Kalkerde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behandelt, so ist die Zersetzung nur unvollständig. 1,455 Grm. geglühter phosphorsaurer Kalkerde, $\dot{C}a^2 \dddot{\overline{P}}$, mehrere Stunden mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, wurden nach dem vollständigen Auswaschen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Lösung mit Ammoniak übersättigt,

gab 0,620 Grm. phosphorsaurer Kalkerde. Es waren also 42,61 Proc. der phosphorsauren Kalkerde durch Kochen mit kohlensaurer Natronauflösung nicht zersetzt worden.

Wird indessen die geglühte phosphorsaure Kalkerde mit einer kohlensauren Natronauflösung in der Kälte behandelt, so findet fast gar keine Zersetzung statt. Wurde nach sieben Tagen das Ganze filtrirt, so gab die filtrirte Flüssigkeit, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt, eine kaum sichtbare Trübung.

Wird phosphorsaure Kalkerde mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst sie sich beim Glühen vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Behandelt man aber die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt die phosphorsaure Kalkerde fast vollständig ungelöst zurück, und übersättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Säure, und versetzt sie dann mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak, so erhält man nur einen sehr geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Phosphorsaure Strontianerde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, wird theilweise, aber nicht vollständig zersetzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so giebt das Aufgelöste mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak nur einen geringen Niederschlag.

Dahingegen wird die *phosphorsaure Baryterde* weit mehr, wenn auch nicht ganz vollständig, zerlegt. Mit der sechsfachen Menge kohlensauren Natrons schmilzt dieselbe zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit. Wird dieselbe mit Wasser behandelt, so löst sich der ungelöste und ausgegewaschene Rückstand mit starkem Brausen in Chlorwasserstoffsäure auf; die Lösung giebt mit Ammoniak nur einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde.

Wird *phosphorsaure Magnesia* mit kohlensaurem Natron geglüht, so gehört die sechsfache Menge vom kohlensauren Alkali dazu, um die Masse zum Schmelzen zu bringen. In

diesem Falle ist die Zersetzung beinahe vollständig, und nach mehrfach hierüber angestellten Versuchen bleiben dann nur 2 bis 3 Proc. der phosphorsauren Magnesia unzersetzt. Nach Heintz findet eine vollständige Zerlegung statt, wenn man sich beim Schmelzen eines Gebläses bedient.

Wendet man zur Zerlegung der phosphorsauren Magnesia eine Mengung von kohlensaurem Kali und Natron an, aus gleichen Atomgewichten beider zusammengesetzt, so schmilzt das Gemenge aufserordentlich leicht, und die Zersetzung ist, nach Weber, ganz vollständig. — Dieses Gemenge der kohlensauren Alkalien, das also bei der phosphorsauren Magnesia eine gänzliche Zersetzung bewirken kann, kann aber bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde nur eine theilweise, durchaus nicht eine vollständige Zersetzung bewirken. Am wenigsten wird wiederum die phosphorsaure Kalkerde zersetzt.

Wird *phosphorsaures Zinkoxyd* mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so findet eine vollständige Zersetzung statt. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, giebt nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, in welcher durch Schwefelammonium kein Zinkoxyd entdeckt werden kann. Andererseits ist das ungelöste Zinkoxyd frei von Phosphorsäure.

Phosphorsaures Manganoxydul wird ebenfalls vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so erhält man einen braunen Rückstand, welcher viel Manganoxyd enthält und nach dem vollständigen Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure eine ganz dunkelbraune Lösung bildet, die durchs Kochen farblos wird. Durch Ammoniak erzeugt sich ein weifser Niederschlag, der aber in sehr vielem Salmiak auflöslich ist. Schwefelsaure Magnesiaauflösung bringt dann keine Fällung hervor. — In der vom unlöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Schwefelammonium kein Schwefelmangan.

Phosphorsaures Kupferoxyd wird beim Schmelzen mit

kohlensaurem Natron zum Theil zu Kupferoxydul reducirt. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, hinterläfst einen unlöslichen Rückstand, der bei der Auflösung in Salpetersäure Stickstoffoxyd entwickelt. Die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigt, wird durch Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak nicht getrübt. — In der vom unlöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit entstand, nachdem sie durch Salpetersäure sauer gemacht worden war, durch Uebersättigung mit Ammoniak eine geringe Trübung, und sie erhielt einen geringen Stich ins Bläuliche. Wir wissen, dafs auch auf nassem Wege das Kupferoxyd nicht ganz vollständig durch kohlensaures Alkali gefällt werden kann.

Phosphorsaures Eisenoxyd wird durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält das ausgewaschene Eisenoxyd keine Spur von Phosphorsäure, denn löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf, versetzt die Lösung mit Weinsteinsäure, Chlorammonium, schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak, so erhält man nicht die geringste Trübung.

1,764 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}\,\overset{\because\because}{\mathrm{P}}$, mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons geschmolzen, gaben, nachdem die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt worden war, 0,938 Grm. Eisenoxyd, welche in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und aus der Lösung mit Ammoniak gefällt, nur 0,923 Grm. wogen. — Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit sauer gemacht, mit Ammoniak übersättigt und dann mit schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, gaben 1,320 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia. Es wurden also im Hundert erhalten:

		Berechnet nach der Formel $\overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}\,\overset{\because\because}{\mathrm{P}}$.
Eisenoxyd	52,32	52,31
Phosphorsäure	47,78	47,69
	100,10	100,00.

Das erhaltene Resultat ist also ein sehr genaues, und die Methode, das phosphorsaure Eisenoxyd durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, der weit vorzuziehen, es nach Auflösung in Säuren mit Schwefelammonium zu behandeln.

Obgleich aus den angeführten Versuchen hervorgeht, dafs mehrere phosphorsaure Verbindungen, namentlich die der eigentlichen Metalloxyde, mit Phosphorsäure vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden, so werden dahingegen andere nur theilweise zersetzt. Wenn man daher ein Gemenge von phosphorsauren Salzen zu untersuchen hat, und man will die Phosphorsäure von den Basen so trennen, dafs man letztere für sich untersuchen kann, ohne zu befürchten, dafs sie noch gröfsere oder geringere Mengen von Phosphorsäure zurückhalten, so eignet sich hierzu das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht, zumal, da die Alkalien, im Fall, dafs sie in den Basen enthalten wären, nicht bestimmt werden können.

Da aber die Phosphorsäure von den in kohlensauren Alkalien unlöslichen Metalloxyden durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron sich gut und vollkommen trennen liefs, so wurde diese Methode auch bei der Trennung der Phosphorsäure von solchen Metalloxyden und metallischen Säuren versucht, die zwar in kohlensauren Alkalien auflöslich sind, die aber durch Reduction sich in Oxyde verwandeln, die darin unlöslich sind. Es wurden hierbei die günstigsten Erfolge erhalten.

Trennung der Phosphorsäure von dem Uranoxyd.

Schmelzt man phosphorsaures Uranoxyd mit kohlensaurem Alkali, so ist das Resultat der Zersetzung nicht zuverlässig, besonders wenn man einen bedeutenden Ueberschufs von kohlensaurem Alkali angewendet hat, da sich nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser stets etwas Uranoxyd in der Auflösung des kohlensauren und phosphorsauren Alkalis auflöst. Durch Kochen mit concentrir-

ten Auflösungen von Kalihydrat wird keine vollständige Zersetzung bewirkt.

Werther [1]) hat vor kurzer Zeit folgende Methode der Trennung vorgeschlagen: Man schmelzt weinsteinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) im Platintiegel, verkohlt es bei eben hinreichender Hitze, ohne Luftzutritt, und trägt dann die gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung von Phosphorsäure und Uranoxyd hinein. Es ist nur eine so lange dauernde Erhitzung nöthig, dafs die schwarze Masse vollständig geschmolzen ist; dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul reducirt, das im kohlensauren Alkali nicht löslich ist. Wasser zieht aus der geschmolzenen Masse nur das phosphorsaure und das überschüssige kohlensaure Alkali aus, und läfst Uranoxydul, mit Kohle gemengt, ungelöst zurück. Hierbei sind vorzüglich zwei Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, ohne welche Phosphorsäure reducirt, und der Platintiegel durchgeschmolzen werden kann. Es darf erstens das Uranoxyd nicht auf dem Boden des Tiegels liegen, und dann nicht das weinsteinsaure Doppelsalz eingetragen werden, und zweitens mufs die Hitze nicht unnöthigerweise über die Rothgluht, wobei die Zersetzung stattfindet, verstärkt und zu lange angehalten werden.

Nach Behandlung mit Wasser wird aus der filtrirten Flüssigkeit, nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — Das auf dem Filtrum befindliche Uranoxydul wird in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt.

Werther hat sich noch einer andern Methode der Trennung bedient. Es wurde das phosphorsaure Uranoxyd so lange im Wasserstoffgas stark geglüht, bis die ganze Masse grün geworden war, und dann mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen. Hierbei tritt aber, da oft während des Schmelzens ein Theil des Oxyduls zu Oxyd oxydirt wird, eine nachherige Lösung desselben im kohlensauren Alkali ein.

1) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 43. S. 321.

Einfacher als nach der Methode von **Werther**, bei welcher man immer fürchten mufs, den Platintiegel zu verderben, kann die Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyd auf folgende Weise geschehen. Man mengt die Verbindung mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und ebensoviel Cyankalium, und schmelzt das Ganze im Platintiegel. Anfangs mufs eine sehr mäfsige Hitze gegeben werden, da die Masse stark schäumt und Neigung zum Uebersteigen hat. Diefs hört jedoch nach einiger Zeit auf, worauf man dann eine stärkere Hitze giebt, bis Alles zu einer klaren ruhig fliefsenden Masse geschmolzen ist. Während das Ganze noch im Flusse ist, bringt man ein kleines Stückchen Cyankalium darauf, nimmt gleich darauf die Lampe fort, und läfst den Tiegel bedeckt erkalten. Man mufs beim Nachschütten des Cyankaliums den Deckel nahe über dem Tiegel halten, damit durchs Spritzen nichts verloren geht. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in einem Becherglase mit heifsem Wasser übergossen; man läfst das Ganze so lange stehen, bis die Masse aufgeweicht ist, und läfst darauf das Ungelöste sich vollständig absetzen. Es ist gut zur Flüssigkeit etwas Chlorammonium zu setzen, weil dadurch das suspendirte Uranoxydul sich besser senkt, und die Flüssigkeit beim Filtriren nicht trübe durchs Filtrum geht. Man wäscht das Uranoxydul mit Wasser aus, in welchem etwas Chlorammonium aufgelöst ist, wodurch man das Auswaschen leicht und vollkommen bewirkt.

Das getrocknete Uranoxydul wird beim Glühen auch im bedeckten Tiegel leicht gelb, was dem Gehalt an Alkali zuzuschreiben ist. Wenn man es aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht, so kann man es von einem constanten Gewichte erhalten. Da es aber Alkali enthält, so mufs es in Salpetersäure gelöst werden; das Uranoxyd wird aus der Lösung durch Ammoniak gefällt, und mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Glüht man es nach dem Trocknen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so erhält man weniger Uranoxydul als zuvor.

In der vom Uranoxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann man kleine Mengen von Alkali nachweisen.

Die Flüssigkeit, welche vom Uranoxydul getrennt worden, und welche die ganze Menge des phosphorsauren Alkali's und aufserdem noch Cyankalium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und die in ihr enthaltene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Diese Methode giebt genaue Resultate, wie diefs aus folgendem Versuch, von Hrn. Weber angestellt, hervorgeht:

Es wurden gemengt 1,085 Gramm Uranoxyd-Oxydul ($\dot{U} + \dddot{\bar{U}}$), 1,042 $\dot{U}$ entsprechend, mit 0,714 Grm. geglühtem phosphorsauren Natron, in welchem 0,381 Grm. Phosphorsäure enthalten sind. In der gemengten Masse waren also 57,90 Proc. $\dot{U}$ gegen 21,19 Proc. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$.

Es wurden erhalten 1,071 Grm. oder 59,56 Proc. $\dot{U}$, welche aber durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung des Uranoxyds auf die oben beschriebene Weise sich bis zu 1,039 Grm. (= 57,78 Proc.) verringerten. Die Menge der erhaltenen geglühten phosphorsauren Magnesia betrug 0,608 Grm., die 0,359 Grm. Phosphorsäure oder 20,00 Proc. entsprechen.

Es wurde noch eine andere Methode der Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure versucht, die aber ein sehr ungünstiges Resultat gab. Die Verbindung wurde in Salpetersäure aufgelöst, und darauf durch eine grofse Menge von kohlensaurem Ammoniak das zuerst gefällte phosphorsaure Uranoxyd wieder vollständig aufgelöst. Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium fällten langsam einen Niederschlag von grobkörniger krystallinischer Beschaffenheit, der gröfstentheils aber aus dem oben erwähnten Doppelsalze von kohlensaurer Ammoniak-Magnesia bestand. Wurde darauf zu der Uranoxydauflösung nur etwas Ammoniak gesetzt, so wurde phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, die kein Uranoxyd enthielt. Der

Niederschlag vermehrte sich mit jedem Tage. Eine Trennung nach dieser Methode war daher nicht zu erreichen.

Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure.

Früher angestellte Untersuchungen über die Trennung beider Säuren, bei welcher die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wurde, das sich durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron von der Phosphorsäure trennen läfst, gaben nicht ganz genaue Resultate, weil es schwer war, die letzten Spuren von Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Endlich glückte die bei der Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure mit Glück angewandte Methode vermittelst Cyankalium vollkommen.

Es wurden in dieser Hinsicht folgende Versuche durch Hrn. Weber angestellt:

Geglühtes phosphorsaures Natron ($\dot{Na}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$) und chromsaures Kali wurden mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen gemengt und in einem Platintiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, das durch den durchbohrten Deckel in den Tiegel geleitet wurde, geschmolzen. Die geschmolzene Masse erkaltete, während das reducirende Gas fortwährend über dieselbe geleitet wurde. Die erkaltete Masse sah immer grün aus.

Bei einigen Versuchen hinterliefs die geschmolzene Masse nach der Behandlung mit Wasser grünes Chromoxyd ungelöst, und gab eine ganz farblose Flüssigkeit. Bei andern Versüchen war dieselbe mehr oder weniger gelb gefärbt. Man hat es nicht immer in seiner Gewalt, die Chromsäure vollständig zu Oxyd zu reduciren.

In einem Versuche gaben 0,853 Grm. chromsaures Kali ($\dot{K}\,\ddot{Cr}$) und 1,057 Grm. phosphorsaures Natron 0,337 Grm. Chromoxyd, die 22,88 Proc. Chromsäure im Gemenge entsprechen, in welchem der Berechnung nach 23,04 Proc. enthalten waren. Aus der vom Chromoxyd getrennten Flüssigkeit, die noch ziemlich stark gelb aussah, gab nach der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure schwefelsaure Mag-

nesia mit einem Zusatze von Chlorammonium und Ammoniak, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die nach dem Glühen 0,900 Grm. wog. Diese entsprechen 29,84 Proc. Phosphorsäure im Gemenge, in welchem der Berechnung nach, 29,53 Proc. enthalten sind.

In einem zweiten Versuche gaben 0,964 Grm. chromsauren Kali und 0,808 Grm. phosphorsauren Natron 0,318 Grm. Chromoxyd, die 23,30 Proc. Chromsäure im Gemenge entsprechen, das aber 28,10 Proc. wirklich enthielt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs man zwar nach dieser Methode manchmal richtige Resultate erhalten kann, aber eben so oft solche, die sich sehr bedeutend von der Wahrheit entfernen.

Da die Zusammensetzung des chromsauren Kalis sehr gut und leicht durchs Glühen mit Chlorammonium gefunden werden kann [1]), so war zu untersuchen, ob bei Gegenwart von Phosphorsäure das Chromoxyd, welches ausgeschieden wird, frei von Phosphorsäure erhalten werden kann.

Ein Gemenge von phosphorsaurem Natron und chromsaurem Kali, das vom letzteren 0,680 Grm. enthielt, wurde mit kohlensaurem Natron und Salmiak gemengt, und geglüht. Während des Schmelzens wurde beständig Salmiak zugesetzt, das Ganze erkaltete auch in einer Atmosphäre von Salmiakdampf; die Masse sah rein grün aus; mit Wasser behandelt schied sich grünes Chromoxyd ab, das aber sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt blieb, und erst nach langem Stehenlassen filtrirt werden konnte. Es mufste mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Die abfiltrirte, neutral reagirende Flüssigkeit, aus der sich auch nach langer Zeit kein Chromoxyd absetzte, hatte eine deutlich grüne Farbe.

Das geglühte Chromoxyd wog 0,630 Grm. Da diefs eine viel zu grofse Menge ist, so enthielt es noch sehr viel Phosphorsäure. — Die vom Chromoxyd getrennte Flüssigkeit gab mit Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia und Chlor-

1) Poggendorffs Ann. Bd 74, S. 574.

ammonium versetzt, eine nur geringe Menge einer grünlich gefärbten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia.

Es wurden ferner phosphorsaures Natron und chromsaures Kali mit kohlensaurem und saurem oxalsaurem Kali gemengt, das Gemenge noch mit einer Lage von Kleesalz bedeckt, und dann vorsichtig geschmolzen. Während des Schmelzens wurde von Zeit zu Zeit etwas Kleesalz zur schmelzenden Masse hinzugefügt; beim letzten Nachschütten liefs man den Tiegel bedeckt erkalten. Die erkaltete Masse sah grün aus.

Wurde sie mit Wasser behandelt, so hinterliefs sie grünes Chromoxyd ungelöst, und gab bald eine farblose, bald eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit. Wenn mehr chromsaures Kali, als phosphorsaures Natron angewandt worden war, erhält man gewöhnlich eine gelbliche, im entgegengesetzten Falle eine farblose Auflösung. Etwas Aehnliches fand auch bei der Behandlung des Gemenges mit Wasserstoffgas statt.

Man erhält indessen immer, auch bei einem Uebermaafs von chromsauren Kali, eine farblose Flüssigkeit, wenn man zuletzt auf die schmelzende Masse oxalsaures Ammoniak streut, und die Masse dann sogleich, gut bedeckt, erkalten läfst.

Das Chromoxyd bleibt lange suspendirt in der Flüssigkeit, und darf daher nicht sogleich, sondern erst nach einem Stehen von einigen Stunden abfiltrirt werden. Es ist gut, zur Auflösung etwas Chlorammonium hinzuzufügen, wodurch sich das Chromoxyd besser ausscheidet, das auch mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgesüfst werden mufs.

Es wurden angewandt 0,876 Grm. phosphorsaures Natron und 1,000 Grm. chromsaures Kali, welche mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und ebenso vielem Kleesalz gemengt, geschmolzen und dann auf die angeführte Weise mit Ammoniak behandelt wurden. Es wurden 0,418 Grm. Chromoxyd, die 28,89 Proc. Chromsäure im Gemenge entsprechen, erhalten.

Die

Die vom Chromoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, eine Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Es hatte sich also beim Schmelzen des Gemenges mit oxalsaurem Ammoniak, Cyankalium gebildet, dem besonders die vollständige Reduction der Chromsäure zuzuschreiben war. Durchs Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia und vom Chlorammonium wurde phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhalten, die nach dem Glühen 0,742 Grm. wog. Diese entsprechen 25,05 Proc. Phosphorsäure im Gemenge, das nach der Berechnung 24,89 Proc. davon enthalten mufs.

Das abgeschiedene Chromoxyd enthält etwas Alkali, von dem es durch Auswaschen mit Wasser nicht zu trennen ist, auf ähnliche Weise wie Eisenoxyd, wenn dasselbe mit Alkali geschmolzen oder durch dasselbe auf nassem Wege gefällt worden ist. Wenn man diefs bedenkt, so ist gewifs das Resultat der Untersuchung ein genaues.

Die Bildung des Cyankaliums bei dem letzten Versuch war die eigentliche Veranlassung der Anwendung dieses Salzes bei der Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure.

Es wurden 0,957 Grm. chromsaures Kali und 0,451 Grm. phosphorsaures Natron mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und Cyankalium auf ähnliche Weise behandelt, wie es oben bei der Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyd beschrieben worden ist. Die geschmolzene Masse, mit Wasser behandelt, gab grünes unlösliches Chromoxyd und eine ganz farblose Flüssigkeit, die zur bessern Abscheidung des Chromoxyds mit Salmiaklösung versetzt wurde, womit man auch das Chromoxyd aussüfste. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, darauf mit Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, gab phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die geglüht 0,375 Grm., was 16,90 Proc. Phosphorsäure im Gemenge entspricht, in welchem der Berechnung nach 17,47 Proc. enthalten sind.

Das geglühte Chromoxyd wog 0,401 Grm. Es entspricht diefs 37,85 Proc. Chromsäure im Gemenge, in welchem der Berechnung nach nur 35,01 Proc. enthalten sind. Es enthielt offenbar Alkali.

Um diefs zu untersuchen, wurde das geglühte Chromoxyd mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und erhitzt. Es löst sich bekanntlich darin nicht auf, wenigstens lange nicht vollständig, aber bei Verdünnung mit Wasser nimmt das ungelöste Chromoxyd eine sehr flockige und voluminöse Beschaffenheit an, so dafs es wahrscheinlich erschien, als könne es durch Behandlung mit Ammoniak in der Wärme als reines Chromoxyd abgeschieden werden. Aber das Gewicht des auf diese Weise behandelten Oxyds betrug nach dem Glühen und nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 0,401 Grm., also genau so viel, als vor der Behandlung mit Schwefelsäure. Es wurde deshalb mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, und die Chromsäure durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung als chromsaures Quecksilberoxydul gefällt, das geglüht nur 0,375 Grm. Chromoxyd gab. Diefs entspricht 34,51 Proc. Chromsäure in dem angewandten Gemenge. Es ist diefs ein halbes Proc. weniger, als der Berechnung nach im Gemenge enthalten ist, und nicht auffallen mufs, wenn man bedenkt, wie vielen Operationen das Chromoxyd unterworfen wurde, um es in reines Oxyd zu verwandeln.

In der vom chromsauren Quecksilberoxydul getrennten Flüssigkeit konnte die Gegenwart des Alkali's nachgewiesen werden.

Die Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure würde freilich auf die Weise am leichtesten bewerkstelligt werden können, dafs man in der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Die nachherige Trennung der Chromsäure von der Magnesia hat aber dann ihre Schwierigkeiten. Sie kann am besten nur durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt werden, wes-

halb die Methode der Trennung vermittelst Schmelzens mit kohlensaurem Natron und Cyankalium vorzuziehen ist.

Trennung der Phosphorsäure aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure und Alkohol.

Um in einem Gemenge von phosphorsauren Salzen die Phosphorsäure so von den Basen zu trennen, dafs man diese für sich untersuchen kann, ohne zu befürchten, dafs sie noch gröfsere oder geringere Mengen von Phosphorsäure zurückhalten, schien mir keine Methode zu diesem Zwecke passender, als die phosphorsauren Salze durch Schwefelsäure zu zersetzen und die mit Schwefelsäure verbundenen Basen durch Alkohol von der freien Phosphorsäure abzuscheiden. Alle schwefelsauren Salze, die starke Basen enthalten, sind im starken Alkohol unauflöslich, und nur die mit schwachen Basen, wie Eisenoxyd und Thonerde, sind darin löslich, wiewohl diese selbst sehr schwer löslich.

Schon seit längerer Zeit bedient man sich mit vielem Vortheil dieser Methode bei der Analyse der phosphorsauren Kalkerde. Freilich ist die schwefelsaure Kalkerde selbst im schwachen Alkohol unlöslich, und kann daher sehr vollständig abgeschieden werden. Ob aber andere phosphorsaure Salze auf eine ähnliche Weise zerlegt werden können, mufste erst durch Versuche ermittelt werden.

1,546 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia, $Mg^2 \dddot{P}$, wurden in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Masse einen breiartigen Zustand angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit Alkohol von 90 Proc. übergossen, und 24 Stunden stehen gelassen. Als die Flüssigkeit über dem ungelösten Rückstand sich geklärt hatte, wurde noch Aether hinzugefügt, wodurch eine ziemlich starke Trübung entstand. Nach nochmaligem 24stündigen Stehen wurde der Niederschlag filtrirt und mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen, sodann in heifsem Wasser gelöst, und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. Es wurden 1,436 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia, also nur 92,84 Proc. von

der angewandten Menge erhalten. — Die Quantität der Phosphorsäure wurde nicht bestimmt.

1,502 Grm. phosphorsaures Natron ($\dot{N}a^2 \dddot{P}$) wurden mit concentrirter Schwefelsäure bei solcher Temperatur erhitzt, dafs ein grofser Theil der freien Schwefelsäure verjagt werden konnte. Nach dem Erkalten wurde die feste aber klebrige Masse in Alkohol von 90 Proc. so viel wie möglich zertheilt, und nach 12stündigem Stehen der unlösliche körnige Rückstand filtrirt. Er hatte sich aber zum Theil so fest an die Wände der Platinschale gesetzt, dafs er durch mechanische Mittel nicht davon getrennt werden konnte. Es mufste daher dieser Theil in Wasser gelöst, von der Lösung das Wasser fast abgedampft, und diese dann wieder mit Alkohol behandelt werden. Der mit Alkohol ausgewaschene Rückstand wog 1,558 Grm. Da 1,502 Grm. des pyrophosphorsauren Natrons 1,600 Grm. des schwefelsauren entsprechen, so sind nur 96,90 Proc. des letztern erhalten worden. Als aber das erhaltene schwefelsaure Natron in Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt wurde, entstand ein sehr starker Niederschlag.

Der Versuch wurde mit einigen kleinen Modificationen wiederholt. 1,809 Grm. des pyrophosphorsauren Natrons wurden auf gleiche Weise, wie in dem so eben beschriebenen Versuche mit Schwefelsäure behandelt, die erkaltete klebrige Masse aber in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Auflösung in Alkohol gegossen. Das schwefelsaure Natron schied sich augenblicklich aus. Nachdem die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde Aether hinzugefügt, wodurch aber keine Trübung entstand. Der mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschene Niederschlag wog 1,764 Grm. Da die angewandte Menge des phosphorsauren Salzes 1,927 Grm. schwefelsauren Natrons entspricht, so sind nur 91,54 Proc. von letzterem erhalten worden. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit zeigte sich auch nach mehreren Tagen keine Trübung, selbst nicht als noch neue Mengen von Aether hinzugefügt wurden. —

Die wäfsrige Lösung des erhaltenen schwefelsauren Natrons gab mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak einen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen geht unzweideutig hervor, dafs durch Schwefelsäure und Alkohol, selbst bei einem beträchtlichen Zusatz von Aether, keine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure von starken Basen bewirkt werden kann.

Rammelsberg[1]) hat, um die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen, die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, sodann schwefelsaures Kali hinzugefügt, und durch Alkohol den Alaun von der freien Phosphorsäure geschieden.

Ich habe diese Methode mit der Veränderung angewandt, statt des schwefelsauren Kali's schwefelsaures Ammoniak hinzuzufügen, um bei Gegenwart von Alkalien in den phosphorsauren Salzen auch diese von der Phosphorsäure getrennt erhalten zu können.

0,844 Grm. phosphorsaurer Thonerde, $\ddot{\ddot{Al}}\ \dddot{\dddot{P}}$, wurden mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit digerirt, hierauf die gleiche Menge vom schwefelsauren Ammoniak hinzugefügt, und wiederum so lange erhitzt, bis der gröfste Theil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt worden war. Nach dem Erkalten wurde die dickflüssige Masse mit Wasser aufgeweicht, und in Alkohol gegossen. Es schied sich sogleich ein voluminöser, scheinbar nicht krystallinischer Niederschlag ab, der nach 12stündigem Stehen filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Der Niederschlag, in Wasser gelöst, wurde mit etwas Ammoniak neutralisirt, und die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt. Sie wog nach dem Glühen 0,413 Grm.; betrug also 48,93 Proc. von der angewandten Menge der phosphorsauren Thonerde, in welcher der Rechnung nach nur 41,84 Proc. Thonerde enthalten sind. — Wurde die erhaltene Thonerde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Auflösung mit Weinsteinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, und darauf mit Ammoniak übersättigt, so entstand sogleich eine starke Trübung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 406.

1,573 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\overline{Fe}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und zersetzt, wurde darauf mit einer gleichen Menge von schwefelsaurem Ammoniak versetzt, und wiederum so lange erhitzt, bis die Masse gleichförmig geworden war. Sie war nach dem Erkalten syrupartig; in wenigem Wasser löst sie sich nicht auf, weichte aber darin so auf, dafs, als sie in Alkohol gegossen wurde, ein Niederschlag von ganz feiner Zertheilung entstand, der weifs, mit einem geringen Stich ins Gelbliche, aussah. Nach 12stündigem Stehen wurde zur klaren alkoholischen Flüssigkeit Aether gesetzt, wodurch eine nicht unbeträchtliche Trübung entstand. Der Niederschlag wurde mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Um ihn aufzulösen wurde eine längere Zeit dauernde Digestion mit Chlorwasserstoffsäure erfordert; aus der Auflösung wurde das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt; es wog nach dem Glühen 0,868 Grm., betrug also 55,18 Proc. von dem angewandten phosphorsauren Eisenoxyd, das der Berechnung nach 52,31 Proc. Eisenoxyd enthalten mufs. — Als das erhaltene Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt und mit Ammoniak übersättigt wurde, entstand ein nicht unbedeutender Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Der Versuch wurde mit einigen kleinen Modificationen wiederholt.

1,600 Grm. des phosphorsauren Eisenoxyds, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, wurden mit der dreifachen Menge des schwefelsauren Ammoniaks versetzt, und bei gelinder Temperatur so lange erhitzt, bis der gröfste Theil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure sich verflüchtigt hatte. Nach dem Erkalten wurde die breiartig gewordene Masse mit sehr wenigem Wasser übergossen, bei gelinder Hitze aufgeweicht und in Alkohol gegossen; es entstand sogleich ein rein weifser krystallinischer Niederschlag. Als er sich vollkommen abgesetzt hatte, trübte sich die klare Flüssigkeit durch Zusetzen von Aether, der so lange hin-

zugefügt wurde, als durch ihn in der geklärten Auflösung noch eine Trübung entstand. Es gehörte hierzu eine außerordentlich große Menge von Aether. Nach 48 Stunden wurde der Niederschlag filtrirt und mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen, darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und aus der Lösung durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt, dessen Menge nach dem Glühen 0,820 Grm., also nur 51,25 Proc. betrug, weniger diesmal, als nach der Berechnung hätte erhalten werden müssen. Aber dennoch wurde, nach der Auflösung des erhaltenen Eisenoxyds in Chlorwasserstoffsäure, und nach dem Zusetzen von Weinsteinsäure, schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak, wenn auch nicht gleich, doch nach einer halben Stunde eine Trübung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia erhalten.

Weder die phosphorsaure Thonerde, noch das phosphorsaure Eisenoxyd können also nach der beschriebenen Methode genau zerlegt werden. Da aber das schwefelsaure Kali und das schwefelsaure Ammoniak eine Reihe von Doppelsalzen mit vielen andern schwefelsauren Salzen bilden, die vielleicht besser vollkommen der Auflösung in Alkohol widerstehen, als letztere allein, so wurden die Versuche, die phosphorsaure Magnesia zu zerlegen, modificirt wiederholt. 1,280 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia, durch Schwefelsäure zersetzt, wurden mit einer gleichen Menge von schwefelsaurem Ammoniak gemengt, und so lange erhitzt, bis die Masse einen dicken Syrup gebildet hatte, der nach dem Erkalten mit Alkohol übergossen wurde. Es bildete sich dadurch eine harte Masse, die sich nicht gut zertheilen liefs. Nachdem noch Aether hinzugefügt worden war, wurde filtrirt und das Ungelöste mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Als dasselbe in Wasser gelöst wurde, blieb ein körniger Rückstand, der auch nach langer Behandlung sich nicht im Wasser löste, und 0,032 Grm. betrug. Er bestand, wie die Untersuchung erwies, aus unzersetzter phosphorsaurer Magnesia. — Die wäfsrige Lösung gab mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, eine geringe Menge von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, die geglüht 0,055 Grm.

wog. In der getrennten Flüssigkeit wurde die Magnesia durch phosphorsauren Natron und Ammoniak gefällt, und 1,200 Grm., im Ganzen also 1,287 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, also etwas mehr, als die angewandte Menge betrug.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, wodurch ein dicker Niederschlag entstand, der sich aber in einer großen Menge von hinzugefügtem Wasser auflöste. Es wurde darauf schwefelsaure Magnesia und Chlorammonium hinzugefügt, aber nur 0,707 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, was nur 39,37 Proc. Phosphorsäure in dem angewandten Salze entspricht, in welchem der Berechnung nach 63,36 Proc. davon enthalten sind. Der Verlust an Phosphorsäure ist also außerordentlich bedeutend. Beim Erhitzen der phosphorsauren Magnesia mit Schwefelsäure ist also mit den Dämpfen derselben viel Phosphorsäure verflüchtigt worden.

Da aber bei dieser Untersuchung der Magnesiagehalt richtig und genauer, als Thonerde und Eisenoxyd durch dieselbe Methode in den phosphorsauren Verbindungen, bestimmt worden war, so wurde der Versuch wiederholt. 1,578 Grm. phosphorsaurer Magnesia wurden mit concentrirter Schwefelsäure bei ganz gelinder Temperatur erhitzt, darauf eine gleiche Menge von schwefelsaurem Ammoniak zugesetzt, und wiederum sehr gelinde erhitzt, bis die Masse eine klare Flüssigkeit bildete, die zu einem dicken Syrup erkaltete. Dieser wurde in der geringsten Menge Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst, und die klare Flüssigkeit in eine große Menge von Alkohol von 90 Proc. gegossen. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, entstand durch Aether in der klaren Flüssigkeit nur eine sehr geringe Trübung. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag filtrirt und mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Er löste sich dießmal vollkommen im Wasser auf, die Lösung gab mit Salmiak und Ammoniak nicht die geringste Trübung. Als phosphorsaures Natron hinzugefügt worden, wurden 1,587 Grm. geglühter phosphorsaurer Mag-

nesia erhalten, was nur um ein Geringes die Menge des angewandten Salzes übertrifft.

Durch Schwefelsäure, mit Hülfe von schwefelsaurem Ammoniak und aetherhaltigem Alkohol, kann man also die Magnesia aus ihrer Verbindung mit Phosphorsäure vollständig scheiden und ihrer Menge nach richtig bestimmen, während diefs nicht möglich ist, wenn man auf ähnliche Weise Thonerde und Eisenoxyd trennen will. Es ist aber hierbei zu bemerken, dafs der im Alkohol unlösliche Rückstand, aus schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammoniak bestehend, recht lange mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen werden mufs, und zwar so lange, bis einige Tropfen der abfiltrirten waschenden Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keine schwarze Ringe hinterlassen, welche zwar beim Glühen verschwinden, die aber von Phosphorsäure herrühren, durch deren Einwirkung auf Alkohol bei erhöhter Temperatur jene Schwärzung entsteht. Versäumt man diese Vorsicht, so giebt die wäfsrige Auflösung des im Alkohol unlöslichen Rückstandes, mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, einen gröfseren oder geringeren Niederschlag oder wenigstens eine Trübung.

Aller Vorsicht ungeachtet, kann aber die Menge der Phosphorsäure nach dieser Methode nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Wenn auch beim Erhitzen der phosphorsauren Magnesia mit Schwefelsäure die gelindeste Hitze angewandt wird, so verflüchtigt sich dennoch immer etwas Phosphorsäure. Als die alkoholische Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt, mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt worden war, wurden nur 1,413 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, also nur 56,71, statt 63,36 Proc.

Da bei der Scheidung der Magnesia von der Phosphorsäure doch hinsichtlich ersterer ein günstiges Resultat erhalten worden war, so wurde diese Methode der Trennung bei dem phosphorsauren Natron angewandt. 1,358 Grm. des pyrophosphorsauren Natrons wurden mit Schwefelsäure erhitzt, und sodann eine gleiche Menge vom schwefelsauren

Ammoniak hinzugefügt, worauf so lange erhitzt wurde, bis der gröfste Theil der freien Schwefelsäure verjagt worden war. Die in der Wärme flüssige Masse bildete nach dem Erkalten einen dickflüssigen Syrup, der mit Alkohol übergossen, und darin gut vertheilt wurde. Das Ungelöste wurde nach 24 Stunden filtrirt, und mit Alkohol ausgesüfst; Aether brachte in der filtrirten Flüssigkeit keine Trübung hervor. Ein vollständiges Auswaschen war aber nicht zu erreichen, und der Inhalt des Filtrums nahm dadurch sichtbar ab. Derselbe wog nach dem Glühen nur 1,277 Grm. statt 1,446 Grm. oder nur 88,21 Proc. von der Menge des schwefelsauren Natrons, die 1,358 Grm. phosphorsauren Natrons entspricht.

Sämmtliche beschriebene Versuche zeigen zur Genüge, dafs durch Zersetzung der phosphorsauren Salze vermittelst Schwefelsäure und Alkohol man nicht den Zweck erreichen kann, den ich zu erreichen beabsichtigte, den nämlich, alle Basen vollständig von der Phosphorsäure zu trennen, um sowohl jene als auch diese richtig, ihrer Menge nach, bestimmen zu können.

Es wurde nun noch ein Versuch gemacht, um durch Verbindung mehrerer Methoden in einer Mengung von phosphorsauren Salzen die Säure und die Basen zu bestimmen.

0,348 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd ($\dddot{Fe}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$) 0,259 Grm. phosphorsaure Magnesia, ($\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$) und 0,386 Grm. phosphorsaure Kalkerde ($\dot{Ca}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$) wurden zuerst mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, das Ungelöste abfiltrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, sodann die Phosphorsäure durch Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak gefällt. Es wurden 0,689 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten.

Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure versetzt, und mit Ammoniak übersättigt. Es entstand eine Fällung, die filtrirt, ausgewaschen und durch concentrirte

Schwefelsäure zersetzt wurde; es wurde darauf schwefelsaures Ammoniak hinzugefügt, erhitzt, der erkaltete Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgeweicht und in Alkohol gegossen. Die mit Alkohol ausgewaschene Fällung wurde in Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Ammoniak und oxalsaurem Kali versetzt, wodurch aber keine oxalsaure Kalkerde gefällt wurde, und nur eine Spur Eisenoxyd fiel, die filtrirt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch phosphorsaures Natron 0,082 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit vielem Wasser versetzt, und so lange gelinde erhitzt, bis der alkoholische Geruch nicht mehr bemerkbar war, hierauf mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt, wodurch 0,190 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten wurden.

Die Flüssigkeit, welche das in Weinsteinsäure aufgelöste Eisenoxyd enthielt, wurde zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse geglüht, und die Kohle so viel wie möglich beim Zutritt der Luft verbrannt. Die Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und von der Lösung die unverbrannte Kohle abfiltrirt, dieselbe dann mit Ammoniak übersättigt und dadurch 0,161 Grm. Eisenoxyd erhalten.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Alkali versetzt, und oxalsaure Kalkerde gefällt, die, in kohlensaure Kalkerde verwandelt, der Berechnung nach 0,159 Grm. reine Kalkerde enthielt.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron 0,163 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia.

Berechnet man die Mengen der Basen und der Phosphorsäure in den angewandten phosphorsauren Salzen, und vergleicht dieselbe mit den gefundenen, so erhält man folgende Resultate:

	Berechnet:	Gefunden:
Phosphorsäure	54,58	56,18
Eisenoxyd	18,43	16,31
Magnesia	9,56	8,95
Kalkerde	17,33	16,01
	100,00.	97,45.

Es ist das Ergebnifs dieser Analyse nur deshalb mitgetheilt worden, um zu zeigen, dafs ungeachtet der mühsamen Untersuchung durch die zeitraubende Methode nur ein sich der Wahrheit entfernt näherndes Resultat erhalten wurde.

Trennung der Phosphorsäure von den Basen vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers.

Nachdem alle beschriebenen Methoden die Phosphorsäure von allen Basen durch eine einzige Operation zu trennen mifsglückt waren, und auch complicirte Methoden nur sehr unsichere Resultate gegeben hatten, gelang es mir endlich, aber erst noch nach vielen anderen Versuchen, die auch nicht zum Ziele führten, eine Methode aufzufinden, die ein ebenso sicheres wie schnelles Resultat giebt. Sie ist folgende: Man löst die phosphorsaure Verbindung, oder die Mengung mehrerer phosphorsaurer Verbindungen in Salpetersäure auf. Zur Auflösung darf man weder eine zu geringe, noch zu grofse Menge von Säure anwenden. Man bringt die saure Auflösung in eine kleine Porcellanschale, die aber nicht zu klein seyn darf, damit durchs Sprützen nichts verloren gehen kann, und setzt darauf metallisches Quecksilber hinzu, und zwar so viel, dafs stets ein Theil, wenn auch nur ein geringer Theil desselben von der freien Säure unaufgelöst bleibt. Das Ganze wird darauf in einem Wasserbade zur völligen Trocknifs abgedampft. Riecht die trockne Masse in der Wärme noch nach freier Salpetersäure, so läfst sich diese durch ferneres Erhitzen im Wasserbade nicht vollständig entfernen, was aber eine durchaus nothwendige Bedingung des Gelingens der völligen Trennung ist. Man übergiefst in diesem Falle die trockne Masse mit Wasser,

und dampft wiederum im Wasserbade bis zur völligen Trocknifs ab. Es ist oft rathsam, das Uebergiefsen mit Wasser und das Abdampfem im Wasserbade noch ein zweites Mal zu wiederholen, oder so oft, bis die trockne Masse in der Wärme des Wasserbades nicht nach Salpetersäure riecht. Es ist übrigens nicht nothwendig, die trockne Masse mit vielem Wasser zu übergiefsen; man braucht sie nur damit zu befeuchten. Die erhaltene trockne Masse wird mit kaltem oder heifsem Wasser übergossen und auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt; der Rückstand wird mit kaltem oder heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Gewöhnlich bleibt beim Abdampfen ein sehr starker Rückstand, der aus salpetersaurem Quecksilberoxydul besteht, beim Glühen aber gänzlich verschwindet.

In der abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen, an Salpetersäure gebunden, nebst vielem aufgelösten salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd enthalten. Man setzt zu derselben Chlorwasserstoffsäure. Ist der dadurch entstehende Niederschlag sehr bedeutend, so wird er abfiltrirt und ausgesüfst. Nach dem Glühen hinterläfst das Quecksilberchlorür keinen Rückstand. Ist aber der Niederschlag des Quecksilberchlorürs nur unbedeutend, so kann man unmittelbar zur Flüssigkeit noch Ammoniak setzen. Es bildet sich dann neben einem schwarzen Niederschlag auch ein weifser aus Quecksilberchlorid-Amid bestehend. Diese Methode kann man aber nur anwenden, wenn keine Basen vorhanden sind, die durch Ammoniak gefällt werden; häufig ist daher im Niederschlag etwas Eisenoxyd enthalten. Der Niederschlag mufs rasch und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und ausgesüfst werden, damit sich nicht kohlensaure Kalkerde ausscheide, wenn diese Base vorhanden war. Bei Gegenwart von Magnesia ist es gut, zur Flüssigkeit Chlorammonium zu setzen, damit dieselbe nicht durch Ammoniak gefällt werde. — War

bei Behandlung der phosphorsauren Verbindung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber die Zersetzung vollständig geschehen, so hinterläfst der durch Ammoniak entstandene oft sehr bedeutende Niederschlag nach dem Glühen nur einige Milligramme Eisenoxyd, wenn dasselbe in der Verbindung enthalten war; bisweilen aber bleibt ein bedeutender, oft einige Decigramme betragender Rückstand. Dann ist bei der Zersetzung nicht die gehörige Aufmerksamkeit beobachtet, und nicht alle freie Salpetersäure abgedampft worden. Es ist auch möglich, dafs bei der Auflösung der phosphorsauren Verbindung zu wenig Salpetersäure angewandt worden, so dafs sich zu wenig Quecksilberoxydul bilden konnte, um die Phosphorsäure gänzlich abzuscheiden. Jener Rückstand besteht gewöhlich aus phosphorsaurer Magnesia und Eisenoxyd.

In jedem Falle ist es gut, den erhaltenen und ausgewaschenen quecksilberhaltigen Niederschlag nicht fortzuwerfen, sondern nach dem Trocknen zu glühen, um den Rückstand einer nähern Prüfung zu unterwerfen. Besteht er aus phosphorsauren Erden, so mufs die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden. Besteht er nur aus kohlensaurer Kalkerde oder aus Magnesia, so braucht er nur in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu der von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage getrennten Flüssigkeit hinzugesetzt zu werden. Weil bisweilen in dem Niederschlage phosphorsaure Erden enthalten seyn können, so darf man nach der Fällung mit Ammoniak nicht noch Oxalsäure hinzufügen, in der Absicht um alle Kalkerde mit zu fällen, um nach dem Glühen des Niederschlags kohlensaure Kalkerde zu erhalten.

Es versteht sich von selbst, dafs das Glühen des Niederschlags unter einem gut ziehenden Rauchfange geschehen mufs, damit man nicht durch die Quecksilberdämpfe leide.

In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden die Basen, Alkalien, Kalkerde, Magnesia und andere Metalloxyde nach bekannten Methoden von einander getrennt.

Man kann auch aus der Auflösung der salpetersauren

Salze das Quecksilber auf die Weise entfernen, dafs man die Lösung in einer Platinschale zur Trocknifs abdampft und den erhaltenen Rückstand im Platintiegel glüht. In vielen Fällen ist diese Methode einfacher und zweckmäfsiger. Man vermeidet dabei die grofse Menge der ammoniakalischen Salze, die zur Entfernung des Quecksilbers in die Lösung gebracht werden, und deren Verflüchtigung mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Es ist jedoch hierbei zu bemerken, dafs, wenn aufser den salpetersauren Erden noch salpetersaure Alkalien zugegen sind, der zur Trocknifs gebrachte Rückstand beim Glühen mit kleinen Mengen von festem kohlensauren Ammoniak versetzt werden mufs, um die durch Zersetzung der salpersauren Alkalien entstehenden freien Alkalien in kohlensaure Salze zu verwandeln. Unterläfst man diese Vorsicht, so wird das Platin des Tiegels sehr angegriffen.

Der geglühte Rückstand wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Basen auf die gewöhnliche Weise von einander getrennt.

Es mufs nun noch die Phosphorsäure in dem im Wasser unlöslichen Rückstande bestimmt werden. Dieser enthält aufser dem phosphorsauren Quecksilberoxydul salpetersaures Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Durch die Behandlung mit Wasser ist aus dem Oxydulsalz eine gewisse Menge von Oxydsalz gebildet worden, das durch sehr langes Auswaschen mit heifsem Wasser endlich blofses Oxyd geben würde.

Durch lange Erfahrung hat sich folgende Methode, die Phosphorsäure in diesem Rückstande zu bestimmen, am zweckmäfsigsten bewährt: Das Filtrum mit den Quecksilbersalzen wird gut getrocknet, hierauf letztere vom Filtrum in einen Platintiegel geschüttet, und darin mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron gemengt. Besser als reines kohlensaures Natron wendet man ein nach gleichen Atomgewichten bereitetes Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron an, bei deren Anwendung man eine geringere Hitze zum Schmelzen der Masse gebraucht. Man macht darauf in dem Gemenge eine Vertiefung, rollt

das Filtrum zu einer kleinen Kugel zusammen, legt dieselbe in die Vertiefung, bedeckt diese mit dem Gemenge und breitet über das Ganze eine Schicht von kohlensaurem Natron. Der Tiegel wird hierauf einige Zeit hindurch, ungefähr eine halbe Stunde, unter einem Rauchfange mäfsig erhitzt, doch so, dafs er nicht zum Glühen kommt, und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich alles metallische Quecksilber, und die Quecksilbersalze mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Man giebt hierauf eine starke Hitze, so stark als man durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge und starkem Alkohol erzeugen kann. Das Volumen der Masse hat sich schon bedeutend während des ersten Erhitzens vermindert; man hat deshalb kein Uebersteigen zu befürchten. Die geschmolzene Masse wird mit heifsem Wasser behandelt; sie löst sich ganz darin auf, wenn man sorgsam gearbeitet hat, und kein Eisen in der phosphorsauren Verbindung enthalten war. Man übersättigt nun mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt darauf schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak hinzu, um die Phosphorsäure auf die bekannte Weise zu fällen.

Verfährt man beim Glühen des Gemenges der Quecksilbersalze mit kohlensaurem Natron nicht gerade auf die beschriebene Weise, so kann man oft ein fehlerhaftes Resultat erhalten. Ist nämlich das Filtrum mit dem Inhalte vor der Mengung mit trocknem kohlensauren Natron nicht vollkommen getrocknet worden, oder hat man gleich Anfangs ein starkes Feuer gegeben, so entsteht ein starkes Schäumen. Während aus dem ganz trocknen Gemenge bei gelinder Erhitzung das salpetersaure Quecksilberoxydul entweicht, ohne auf das kohlensaure Natron zu wirken, findet im feuchten Zustand und beim starken Erhitzen eine Zersetzung unter starkem Schäumen statt. Das entstehende salpetersaure Natron zersetzt sich durch die fernere Hitze, und greift dann den Platintiegel sehr bedeutend an. Es bildet sich Platinoxyd, und der Tiegel kann einige Centigramme, oft auch sogar einige Decigramme am Gewicht verlieren,

lieren. Bei der Auflösung in Wasser bleibt ein braunes Pulver zurück, das sich auch in Chlorwasserstoffsäure wenig auflöst. Man wäscht es mit reinem Wasser aus, wenn kein Eisenoxyd in der zu untersuchenden Verbindung gewesen ist.

Glüht man die Quecksilbersalze für sich im Platintiegel, ohne sie mit kohlensaurem Natron zu mengen, so bleibt nach dem Glühen ein Glas von Phosphorsäure zurück, das merkwürdiger Weise immer Quecksilber enthält, wenn man den Tiegel auch einer sehr starken Hitze ausgesetzt hat.

Bei Befolgung dieser Methode mufs man darauf achten, besonders folgende Vorsichtsmafsregeln nicht zu versäumen. Man mufs zu der salpetersauren Auflösung der phosphorsauren Verbindung so viel metallisches Quecksilber hinzugefügt haben, dafs in der abgedampften trocknen Masse noch deutlich eine nicht unbedeutende Menge von Quecksilberkugeln wahrzunehmen ist. Bemerkt man dieselben nicht, so mufs man Quecksilber und Wasser zur trocknen Masse setzen, und von Neuem im Wasserbade abdampfen. Zum Abdampfen darf man sich, und diefs ist zum Gelingen des Versuchs unbedingt nothwendig, nur des Wasserbades und nie des freien Feuers bedienen. In letzterem Falle hat man die Regulirung der Temperatur nicht vollkommen in seiner Gewalt, und wenn auch selbst kurze Zeit die Wärme nur um etwas höher als die des kochenden Wassers gewesen ist, so kann sich eine gewisse Menge der salpetersauren Basen zersetzt und etwas Salpetersäure verloren haben. Das basische salpetersaure Salz, oder das Oxyd, kann dann bei der Behandlung mit Wasser mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul ungelöst zurückbleiben. Bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzen sich aber die salpetersauren Salze, welche starke Basen enthalten, nicht.

Nach der beschriebenen Methode können alle phosphorsaure Verbindungen vollkommen so zerlegt werden, dafs man alle Basen frei von jeder Spur von Phosphorsäure auf der einen Seite erhält, während man andrerseits die Phosphorsäure frei von jeder Spur der mit ihr verbunden gewese-

nen Basen gewinnt, was nach keiner andern Methode möglich ist. Alle Basen bilden mit der Salpetersäure auflösliche neutrale Salze, und können daher vollkommen von dem unlöslichen phosphorsauren Quecksilberoxydul durch Wasser geschieden werden.

Nur die ganz schwachen Basen müssen, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind, einer modificirten Behandlung unterworfen werden. Es sind in dieser Hinsicht besonders nur phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde zu berücksichtigen. Werden die Basen dieser Verbindungen mit Salpetersäure verbunden, so können diese salpetersauren Salze nicht im Wasserbade abgedampft werden, ohne einen Theil ihrer Säure zu verlieren, und zum gröfsten Theile unlöslich im Wasser zu werden.

In der Asche organischer Substanzen findet man sehr häufig Eisen, bis jetzt ist aber merkwürdiger Weise noch nicht, wenigstens nicht mit Sicherheit, Thonerde darin gefunden worden. Die Modification, welche die Methode bei Anwesenheit von Eisen erleiden mufs, ist keine bedeutende; bei Gegenwart von Thonerde freilich würde sie bedeutender seyn.

Wenn man die phosphorsauren Verbindungen, in denen Eisen enthalten ist, auf die beschriebene Methode mit Salpetersäure und Quecksilber abgedampft hat, so bleibt bei Behandlung des trocknen Rückstandes mit Wasser der gröfste Theil des Eisenoxyds ungelöst mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul gemengt, und nur ein kleiner Theil löst sich mit den salpetersauren Basen auf. Man filtrirt und wäscht auf die gewöhnliche Weise aus, bestimmt in der Auflösung das Eisenoxyd mit den andern Basen, und schmelzt das Ungelöste mit kohlensaurem Natron. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Eisenoxyd, das ganz frei von Phosphorsäure ist, ungelöst zurück, während sich die ganze Menge der Phosphorsäure in Verbindung mit Natron auflöst.

Ist das Schmelzen mit kohlensaurem Natron mit den oben beschriebenen Vorsichtsmafsregeln geschehen, so löst

sich das erhaltene Eisenoxyd ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und kann aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt werden. Bisweilen aber, wenn man bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron anfangs zu stark erhitzt hat, bleibt ein rothbraunes Pulver ungelöst zurück, das der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure auch nach langer Digestion gröſstentheils widersteht, und aus Platinoxyd besteht. Ein kleiner Theil ist aber mit dem Eisenoxyd in der Säure aufgelöst worden. Das Eisenoxyd kann aber, ungeachtet der Gegenwart des Platins, doch genau durch Ammoniak gefällt werden, ohne daſs der Niederschlag platinhaltig wird. Man muſs nur zur Fällung eine etwas groſse Menge von Ammoniak anwenden; der Niederschlag ist dann von rein dunkelrothbrauner Farbe und alles Ammoniumplatinchlorid ist im überschüssigen Ammoniak aufgelöst geblieben. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, und giebt mit Schwefelammonium einen blutrothen Niederschlag, der in einem groſsen Ueberschuſs von Schwefelammonium auflöslich ist.

Bei Gegenwart von phosphorsaurer Thonerde wird aber die Untersuchung verwickelter. Wenn auch durch Salpetersäure und Quecksilber die Phosphorsäure vollkommen abgeschieden werden kann, so wird die salpetersaure Thonerde, wie das salpetersaure Eisenoxyd, durch die Hitze des Wasserbades, nur etwas schwerer als dieses, zersetzt. Als 1,030 Grm. phosphorsaurer Thonerde, $\overset{...}{Al}\,\overset{.....}{\bar{P}}$, auf die beschriebene Weise mit Salpetersäure und Quecksilber behandelt und der trockne Rückstand mit Wasser ausgezogen wurde, lief die Flüssigkeit fortwährend trübe durchs Filtrum, was bei Anwesenheit von Eisenoxyd nicht der Fall ist. Sie wurde deshalb noch einmal filtrirt, und dann in ihr die Menge der Thonerde bestimmt. Es wurden 0,272 Grm. oder nur 26,40 Proc., statt 41,84 Proc. erhalten.

Da die phosphorsaure Thonerde nicht durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt werden kann, so muſs man beim Schmelzen Kieselsäure hinzufügen, um die Trennung auf die bekannte Weise zu bewirken.

Aber aufser der phosphorsauren Thonerde können alle andern, wenigstens von den häufiger vorkommenden, phosphorsauren Salze auf die beschriebene Weise so vollständig und so leicht zersetzt werden, wie diefs nach keiner andern Methode möglich ist. Ich habe hier keine Beispiele angeführt, um durch sie diese Behauptung zu bekräftigen, aber in den drei Jahren, dafs ich diese Methode in mein Laboratorium eingeführt habe, sind nach derselben theils von mir, besonders aber von Hrn. Weber und auch von andern jüngern Chemikern, eine sehr grofse Menge phosphorsaurer Verbindungen, namentlich die, welche in der Asche organischer Substanzen enthalten sind, mit so günstigem Erfolge untersucht worden, dafs durch diese Untersuchungen sich die Methode auf das vollkommenste bewährt hat.

Ich habe auch deshalb nicht fernere Untersuchungen über andere Methoden angestellt, die für die Zerlegung phosphorsaurer Verbindungen vorgeschlagen sind, namentlich über die von Schulze, die Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd, Thonerde und Bleioxyd von andern phosphorsauren Salzen durch Essigsäure zu trennen, da namentlich diese Methode nur mit Vorsicht angewandt werden mufs, und oft zu unrichtigen Resultaten Veranlassung geben kann.

Nachdem diese Abhandlung schon niedergeschrieben war, lernte ich die Abhandlung von Fresenius über einen ähnlichen Gegenstand kennen [1]). Ich kann deshalb auf keine nähere Beurtheilung seiner Methoden eingehen, bemerke aber, dafs seine Erfahrung, das phosphorsaure Eisenoxyd lasse sich nicht vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzen, im Widerspruch mit der meinigen steht. Nicht nur ältere, sondern auch neuere in meinem Laboratorium angestellte Untersuchungen, so wie auch die in dieser Abhandlung angeführten, haben bewiesen, dafs die Zersetzung eine vollkommene sey.

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 45, S. 257.

V. *Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Lithion; von C. Rammelsberg.*

Was über die phosphorsauren Salze des Lithions bis jetzt bekannt ist, beschränkt sich (mit Ausnahme des Natrondoppelsalzes) auf einige wenige Angaben, und entbehrt aller quantitativen Bestimmungen.

C. Gmelin sagt darüber [1]): „Die Phosphorsäure bringt in der Auflösung des schwefelsauren Lithions keinen Niederschlag hervor. Wird aber die freie Säure durch Ammoniak gesättigt, so präcipitirt sich phosphorsaures Lithion in Gestalt eines weifsen lockeren unauflöslichen Pulvers. In einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Lithion bewirkt Phosphorsäure ebenfalls keinen Niederschlag; beim Erwärmen aber trübt sich unter Entwickelung von Kohlensäure die Flüssigkeit, und es fällt phosphorsaures Lithion nieder. — Es giebt auch ein saures phosphorsaures Lithion; man erhält es durch Auflösung des neutralen Salzes in Phosphorsäure. Bei langsamem Verdunsten erhält man es in durchsichtigen körnigen Krystallen".

Später [2]) machte derselbe Chemiker die Bemerkung, dafs das phosphorsaure Lithion, welches durch Kochen von kohlensaurem Lithion mit Phosphorsäure sich niederschlägt, während die Flüssigkeit noch sauer reagirt, in heifsem Wasser doch etwas löslich ist.

Berzelius führt an [3]), dafs beim Vermischen von essigsaurem Lithion und Phosphorsäure sich das Salz nach einiger Zeit fast vollständig niederschlägt. Er bezeichnet es als neutrales, $\dot{L}i^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, wahrscheinlich nur vermuthungsweise, da über diese Salze überhaupt keine analytischen Data vorliegen.

1) Gilbert's Annalen, Bd. 62, S. 409.

2) A. a. O. Bd. 64. S. 373.

3) Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. IV. S. 191.

Die nachstehend mitgetheilten Resultate meiner Versuche legen dar, dafs es bestimmt wenigstens drei verschiedene Phosphate des Lithions von der gewöhnlichen Phosphorsäure giebt (die Pyro- uud Metaphosphate behandelt diese Arbeit noch nicht) nämlich $\dot{\mathrm{Li}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, $\dot{\mathrm{Li}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ und das Salz $\dot{\mathrm{Li}}^5\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^2$, welches als $\dot{\mathrm{Li}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dot{\mathrm{Li}}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ betrachtet werden mufs. Das Salz mit 2 At. Basis darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

I. Drittelphosphorsaures Lithion, $\dot{\mathrm{Li}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$.

Man erhält es: *a*, wenn man kohlensaures Lithion in überschüssiger Essigsäure auflöst, und phosphorsaures und reines Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzufügt, oder: *b*, wenn man die neutrale Auflösung von einem Lithionsalz, von essigsaurem, schwefelsauren Lithion, oder Chlorlithium, mit phosphorsaurem Ammoniak vermischt. In beiden Fällen setzt es sich, wenigstens aus mäfsig concentrirten Flüssigkeiten, erst nach einiger Zeit in krystallinisch-pulveriger Form ab. Dampft man die Flüssigkeit, aus der es abgeschieden worden, ein, so erhält man noch eine, wiewohl nicht bedeutende, Menge. Ferner bildet es sich: *c*, wenn man frisch gefälltes kohlensaures Lithion mit Wasser erhitzt, und dann Phosphorsäure bis zur sauren Reaction hinzufügt. Es scheidet sich dabei krystallmisch ab. Die Flüssigkeit enthält dann noch $\dot{\mathrm{Li}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, welches beim Abdampfen herauskrystallisirt.

Dieses Salz bildet, wie gesagt, ein krystallinisches weifses Pulver, welches in 833 Th. Wasser von 15° C. Temperatur löslich ist. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt aber nicht, sintert selbst als Pulver in der Glühhitze kaum merklich zusammen. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, schwerer in Essigsäure. Die wässerige oder die neutralisirte saure Auflösung fällt vor und nach dem Glühen Silbersalze rein gelb.

Die Analyse dieses so wie der übrigen Salze geschah im Allgemeinen auf folgende Art. Das lufttrockne Salz

wurde im Luftbade bei bestimmten Temperaturen getrocknet und schliefslich geglüht. Dieser oder ein neuer Theil wurde, je nachdem es erforderlich war, in Wasser oder verdünnter Essigsäure aufgelöst, und nun die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd abgeschieden. Diefs geschah entweder einfach dadurch, dafs der Niederschlag des phosphorsauren Bleioxyds nach dem Trocknen bei 130—150° dem Gewichte nach bestimmt, hierauf in Salpetersäure aufgelöst, und mit Schwefelsäure und Alkohol auf seinen Bleigehalt untersucht wurde. Oder es wurde die von Heintz [1]) vorgeschlagene Modification angewendet, welche darin besteht, dafs man das unter Zusatz von etwas Salmiak gefällte phosphorsaure Bleioxyd in Salpetersäure auflöst, Schwefelsäure und Alkohol hinzufügt, und die Phosphorsäure aus dem Filtrate durch ein ammoniakalisches Talkerdesalz bestimmt. Diese Bestimmungsweise hat ganz befriedigende Resultate geliefert.

Nachdem die vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit durch Digestion mit kohlensaurem und etwas reinem Ammoniak vom Bleiüberschufs befreit worden, wurde sie eingedampft, und der Rest mit Schwefelsäure behandelt. Nach dem Glühen blieb alsdann schwefelsaures Lithion zurück, welches weder Phosphorsäure noch Blei enthielt.

Kehren wir nach diesen allgemeinen Bemerkungen zu dem Salze $\dot{L}i^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ zurück.

a. 1,833 Grm. des Niederschlags aus einer sauren Auflösung von essigsaurem Lithion durch Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak gaben 6,296 phosphorsaures Bleioxyd, worin sich 5,2255 Bleioxyd, mithin 1,0705 Phosphorsäure befanden; ferner 2,364 schwefelsaures Lithion = 0,62592 Lithion.

b. 1,257 Grm. des aus neutraler Auflösung durch phosphorsaures Ammoniak allein gefällten Salzes gaben 4,405 phosphorsaures Bleioxyd, worin 3,649 Basis, mithin 0,756

1) Poggendorff's Annal. Bd. 72, S. 141.

Phosphorsäure; ferner 1,67 schwefelsaures Lithion = 0,44217 Lithion.

c. 0,543 Grm. Salz, aus kohlensaurem Lithion und Phosphorsäure erhalten, lieferten 0,513 phosphorsaure Talkerde = 0,328 Phosphorsäure, und 0,737 schwefelsaures Lithion = 0,195136 Lithion.

d. 0,723 Grm., aus Chlorlithium und krystallisirtem phosphorsauren Ammoniak erhalten, verloren bei 200° 0,014 = 1,77 Proc., beim Glühen im Ganzen 0,027 = 3,55 Proc. — 0,935 gaben 1,243 schwefelsaures Lithion = 0,32911 Lithion und 0,902 phosphorsaure Talkerde = 0,577 Phosphorsäure.

e. Aus schwefelsaurem Lithion ebenso bereitet. — 0,84 Grm. verloren bei 200° 0,015 = 1,79 Proc., beim Glühen 0,029 = 3,45 Proc. — Aus 1,734 Grm. wurden 2,312 schwefelsaures Lithion = 0,6164 Lithion erhalten.

100 Theile enthalten folglich:

	a.	Sauerstoff.	*b.*	Sauerstoff.	*c.*	Sauerst.
Lithion	34,15	18,93	35,18	19,51	35,94	19,90
Phosphorsäure	58,40	32,72	60,14	33,70	60,42	33,86
Wasser (Verlust)	7,45	6,62	4,68	4,16	3,64	3,23
	100.		100.		100.	

	d.	Sauerstoff.	*e.*
Lithion	35,17	19,5	35,55
Phosphorsäure	61,68	34,56	
Wasser	3,55	3,15	3,45.
	100,40.		

Oder das wasserfreie Salz besteht aus:

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
Lithion	36,90	36,91	37,29	36,47	36,82
Phosphorsäure	63,10	63,09	62,71	63,53	63,18
	100.	100.	100.	100.	100.

Daraus folgt also, dafs das wasserfreie Salz $Li^3 \dddot{P}$ ist, dessen berechnete Zusammensetzung seyn würde:

3 At. Lithion	= 540,99	= 37,74
1 „ Phosphorsäure	= 892,29	= 62,26
	1433,28	100.

Im Wassergehalte herrscht jedoch eine Verschiedenheit, insofern das Salz *a* = $\dot{L}i^3 \dddot{P} + \dot{H}$, alle übrigen untersuchten Proben hingegen = 2 $\dot{L}i^3 \dddot{P} + \dot{H}$ sind. Diese Verbindung verliert, wie aus *d* und *e* folgt, bei 200° die Hälfte ihres Wassergehalts.

Die berechnete Zusammensetzung ist dann für

	a.	*b. c. d. e.*
Lithion	35,00	36,32
Phosphorsäure	57,72	59,90
Wasser	7,28	3,78
	100.	100.

Der Gehalt des phosphorsauren Bleioxyds in *a.* und *b.* an Basis betrug 82,84 und 83,0 Proc., entsprechend $\dot{P}b^3 \dddot{P}$.

II. Verbindung von drittelphosphorsaurem und halbphosphorsaurem Lithion, $\dot{L}i^3 \dddot{P} + \dot{L}i^2 \dddot{P}$.

Diese Verbindung erhielt ich, als eine Auflösung von Chlorlithium mit phosphorsaurem und etwas freiem Ammoniak vermischt wurde. Das Ganze trübte sich nach kurzer Zeit, und es setzte sich ein krystallinisches Salz ab, welches kein Ammoniak enthält, und sich mit kaltem Wasser ohne sonderlichen Verlust abspülen läſst [1]).

1 Th. dieses Salzes löst sich in 200 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf; von verdünnten Säuren wird es dagegen ziemlich leicht aufgelöst. Seine Auflösungen fällen die Silbersalze gelb.

Beim Erhitzen verliert es Wasser und sintert ein wenig zusammen.

1) Nach Berzelius soll man auf diese Art ein Ammoniakdoppelsalz erhalten können. — Uebrigens scheint die Bildung des ebenbeschriebenen Salzes von besonderen Umständen abzuhängen, da ich es später auf gleiche Art nicht wieder erhielt, sondern $\dot{L}i^3 \dddot{P}$ sich statt dessen absetzte.

a. 0,622 Grm. verloren beim Glühen 0,069.

b. 0,996 Grm. wurden in Essigsäure aufgelöst, was selbst in der Wärme etwas schwierig von statten geht. Die verdünnte Lösung, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, gab 3,11 phosphorsaures Bleioxyd, in welchem der Gehalt an Basis = 2,5154, der an Phosphorsäure folglich = 0,5946 gefunden wurde. Das Lithion, in diesem Fall als Carbonat bestimmt, betrug 0,304952 = 0,77 kohlensaurem Lithion.

c. 0,61 des geglühten Salzes lieferten 2,018 phosphorsaures Bleioxyd, worin 1,6184 Bleioxyd und 0,3996 Phosphorsäure; ferner 0,77 schwefelsaures Lithion = 0,20387 Lithion.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes:

	Wasserhaltig.		Wasserfrei.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Lithion	30,62	16,98	33,42	18,53
Phosphorsäure	59,70	33,45	65,51	36,70
Wasser	11,09	9,87	98,93	
	101,41.			

Es ist mithin der Sauerstoff der Säure doppelt so grofs, wie der der Basis, und der des Wassers $\frac{3}{5}$ von dem letzteren, so dafs das wasserhaltige durch

$$\dot{L}i^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^2 + 3\dot{H}$$

bezeichnet wird. Die Rechnung giebt für beide Fälle:

Lithion	29,82	33,57
Phosphorsäure	59,02	66,43
Wasser	11,16	100.
	100.	

Eine Probe des Salzes wurde einer steigenden Temperatur ausgesetzt, und der Wasserverlust bestimmt. Dabei fand sich, dafs derselbe bei 100° 7,37 Proc., bei 200° 10,3 Proc. betrug, d. h. dafs im ersten Fall $\frac{2}{3}$ oder 2 At. Wasser fortgehen, bei 200° aber $\frac{5}{6}$ des Ganzen entwichen

sind. Da das Salz ein dreibasisches ist, so mufs seine rationelle Formel

$$(\dot{L}i^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}) + ((\dot{L}i^2, \dot{H}) \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H})$$

seyn, und man sieht dann, dafs bei 100° das Krystallwasser beider Salze, bei 200° aber die Hälfte des basischen Wassers entweicht, so dafs die Hälfte des Halbphosphats in Pyrophosphat verwandelt seyn mufs.

Eine Verbindung $\dot{L}i^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^2$ hat an sich wenig Wahrscheinlichkeit, und die eben dargelegten Verhältnisse zeigen deutlich, dafs man es hier mit einem Doppelsalze zu thun hat. Verbindungen dieser Art giebt es gewifs noch mehrere, aber nur eine kennt man mit Sicherheit, indem Berzelius gezeigt hat, dafs der phosphorsaure Kalk der Knochen, sowie der Niederschlag, der entsteht, wenn man zu $(\dot{N}a^2, \dot{H}) \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ nur so lange Chlorcalcium tröpfelt, als die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, oder wenn man zu einer mit freiem Ammoniak gemischten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak das Kalksalz setzt, $\dot{C}a^8 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^3$ ist, d. h. $2\dot{C}a^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{C}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, worin aber das zweite Glied wahrscheinlich $(\dot{C}a^2, \dot{H}) \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ ist, was sich leicht ermitteln liefse.

Die aus dem beschriebenen Lithionsalze erhaltenen Bleiniederschläge enthielten 80,2 und 80,88 Proc. Basis, was beweist, dafs sie gleichfalls aus $\dot{P}b^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^2 = \dot{P}b^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{P}b^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ bestehen, indem diese Verbindung 80,78 Proc. erfordert. Heintz hat noch vor kurzem gefunden [1]), dafs bei der Fällung von salpetersaurem Bleioxyd durch gewöhnliches phosphorsaures Natron, und umgekehrt, in der Siedhitze Niederschläge entstehen, welche Gemenge aus $\dot{P}b^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und $(\dot{P}b^2, \dot{H}) \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ sind, und um so mehr von jenem enthalten, je gröfser der Ueberschufs des phosphorsauren Natrons bei der Fällung war. Dafs auch bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd dasselbe der Fall sey, geht schon aus früheren Versuchen von Mitscherlich hervor, und ist von

1) Poggendorff's Annal. Bd. 73, S. 129.

Heintz gleichfalls beobachtet worden, so wie endlich, dafs bei einem grofsen Ueberschufs des Bleisalzes sich nur $\dot{Pb}^3 \dddot{P}$ bildet.

Wenn nun auch unlösliche amorphe Körper, wie jene Bleiniederschläge, Gemenge von $\dot{R}^3 \dddot{P}$ und $(\dot{R}^2, \dot{H}) \dddot{P}$ seyn können, so findet diefs doch auf das beschriebene krystallinisch ausgeschiedene Lithionsalz, als eine feste Verbindung, keine Anwendung.

III. Einfachphosphorsaures Lithion, $\dot{Li} \dddot{P}$.

Dieses Salz entsteht auf mehrfache Art. 1) Wenn man das Drittel-Phosphat, $\dot{Li}^3 \dddot{P}$, in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, im Wasserbade verdunstet, in gelinder Hitze die freie Säure vertreibt, den Rest auflöst, und über Schwefelsäure hinstellt. Die Mutterlauge enthält salpetersaures, und Spuren von phosphorsaurem Lithion. 2) Wenn kohlensaures Lithion mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction versetzt und das entstandene Drittelphosphat abfiltrirt wird, so krystallisirt aus der sauren Flüssigkeit das einfache gleichfalls. Wahrscheinlich wird eine gröfsere Menge Phosphorsäure nur letzteres bilden. 3) Vermischt man eine neutrale Auflösung von essigsaurem Lithion mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure, so schlägt sich nichts nieder. Erst durch Abdampfen über Schwefelsäure, wenn die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat, schiefst das Salz in Krystallen an.

Es bildet entweder kleine, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte, oder unbestimmbare gröfsere durchsichtige Krystalle. In Wasser ist es leicht löslich und schon an feuchter Luft zerfliefst es. Von Silbersalzen wird es rein gelb gefällt; Chlorbaryum giebt keinen Niederschlag, der erst auf Zusatz von Ammoniak erfolgt.

Beim Erhitzen bis 100° verliert es nichts; später schmilzt es in seinem Wasser, wird wieder fest, und bildet in der Glühhitze ein auch nach dem Erkalten klar bleibendes Glas, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Seine wässerige

sauer reagirende Auflösung giebt mit Silbersalzen einen sich anfangs wiederauflösenden weifsen Niederschlag, und wird auch durch Chlorbaryum sogleich gefällt.

a) 1,479 des nach 1) dargestellten Salzes verloren bei 200° 0,153, beim Glühen noch 0,127, zusammen also 0,28. Nach Abscheidung der Säure, deren Bestimmung mifsglückte, wurden 0,781 schwefelsaures Lithion = 0,206786 Lithion erhalten.

b) 1,311, auf gleiche Art bereitet, gaben 1,331 phosphorsaure Talkerde = 0,85144 Phosphorsäure, und 0,691 schwefelsaures Lithion = 0,18296 Lithion.

c) 0,294 desselben Materials verloren beim Glühen 0,059.

d) 1,812, nach 2) bereitet, gaben 0,96 schwefelsaures Lithion = 0,2542 Lithion, und 1,888 Talkerdesalz = 1,20775 Phosphorsäure.

e) 1,456, nach 3) bereitet, und zwar vom ersten Anschufs, verloren beim Glühen 0,264.

f) 3,451 desselben Materials gaben 1,715 schwefelsaures Lithion = 0,45408 Lithion, und 3,71 phosphorsaure Talkerde = 2,3733 Phosphorsäure.

g) 1,724, vom zweiten Anschufs, in durchsichtigen Krystallen, verloren beim Glühen 0,302 Wasser.

h) 3,153 desselben Materials lieferten 1,617 schwefelsaures Lithion = 0,428134 Lithion und 3,39 phosphorsaure Talkerde = 2,168583 Phosphorsäure.

Oder 100 Th. enthalten hiernach:

	a.	*b. c.*	*d.*	*e. f.*	*g. h.*
Lithion	13,98	13,96	14,03	13,16	13,58
Phosphorsäure		64,94	66,65	68,77	68,78
Wasser	18,93	20,07		18,13	17,52
		98,97		100,06	99,88.

Hiernach verhält sich der Sauerstoff von Lithion, Wasser und Säure = 1 : 2 : 5. Das Salz ist also $\dot{L}i\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{H}$, oder, da es den Reactionen zufolge dreibasisch ist, $(\dot{L}i, \dot{H}^2)\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Seine berechnete Zusammensetzung würde seyn:

Lithion	13,98
Phosphorsäure	68,70
Wasser	17,32
	100.

Die zuerst analysirten Proben enthielten wahrscheinlich hygroskopisches Wasser.

Den Versuchen in *a.* zufolge verliert diefs Salz bei 200° (nach Abzug des hygroskopischen) 8,74 Proc. Wasser, d. h. die Hälfte. Das Salz ist folglich dann Pyrophosphat, eine Veränderung, welche also hier wie bei dem früher beschriebenen Salze noch unter der Glühhitze erfolgt. Im Glühen wird es zu Metaphosphat. Der durch salpetersaures Silberoxyd in der Auflösung des geschmolzenen Salzes erhaltene Niederschlag wurde untersucht, nachdem er bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt worden. 0,231 gaben 0,177 Chlorsilber = 62 Proc. Silberoxyd, während $\dot{A}g\,\dddot{\dot{P}}$ 61,9 Proc. bedingt.

VI. *Einige Untersuchungen über den Volta'schen Bogen und den Einfluſs des Magnetismus auf diesen Bogen und die Körper, welche unterbrochene elektrische Ströme leiten; von Hrn. August de la Rive.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Philosophical Transactions f.* 1847, *pt. I.*)

Der Volta'sche Lichtbogen zwischen zwei leitenden Körpern, von denen jeder mit einem der Pole der Säule in Verbindung steht, ist nicht nur eins der glänzendsten Phänomene in der Physik, sondern auch der vielen Beziehungen wegen, unter welchen er betrachtet werden kann, eins der wichtigsten.

Als eine Quelle von Licht befähigt uns diefs Phänomen, wenn es im Vacuum hervorgerufen ist, zu untersuchen, welchen Einflufs dieser besondere Ursprung des angewandten Lichts bei verschiedenen optischen Versuchen habe. Verglichen mit dem Sonnenlicht zeigt das Licht des Volta'schen Bogens sonderbare Verschiedenheiten und Aehnlichkeiten. Finden wir in ihm einerseits die sieben Farbenstrahlen des Spectrums, so sind andrerseits die dunklen Striche durch helle ersetzt und letztere anders vertheilt. In diesem Felde der Forschung bleibt noch Viel oder vielmehr Alles zu thun übrig.

Als eine Quelle von Wärme setzt uns der Volta'sche Bogen in Stand, die Schmelzung und Erstarrung selbst der feuerbeständigsten Körper im Vacuo zu studiren, und folglich unter Umständen, die frei sind von der oxydirenden Wirkung und von andern chemischen Einflüssen, welche gewöhnlich mit der Anwendung hoher Temperaturen in der atmosphärischen Luft verknüpft sind. Auch erlaubt er uns zu bestimmen, wie andere Gase und Dämpfe als die zur Zusammensetzung der atmosphärischen Luft gehörigen, bei verschiedener Dichtigkeit, in hoher Temperatur auf Körper einwirken.

Als eine elektro-chemische Kraft kann der Volta'sche Bogen so angewandt werden, dafs wir der elektrolysirenden Wirkung des elektrischen Stroms gasige Mittel unterwerfen, die, nach schon gemachten Erfahrungen, der Zersetzung durch diesen Procefs fähig sind.

Als eine mechanische Kraft versetzt der Volta'sche Bogen gewisse Körper, indem er sie in den Zustand grofser Zertheilung überführt und ihnen in diesem Zustand eine Tendenz zur Bewegung einprägt, unter die günstigsten Umstände, um ihre Molecular-Constitution und die Beziehungen dieser Constitution zur Elektricität und zum Magnetismus zu studiren. Der Kampf zwischen Cohäsion und der Expansivkraft des elektrischen Stroms, die Zurückführung der Materie auf den Molecularzustand, sowie die Form und Natur der daraus hervorgehenden Niederschläge sind eben so

viele Erscheinungen, die Licht auf den dunklen Gegenstand der Molecularphysik zu werfen vermögen.

Diese wenigen Bemerkungen werden hinreichen eine Idee zu geben von dem Bereich einer Untersuchung, welche das gesammte Feld der von dem Volta'schen Bogen unter seinen verschiedenen Adspecten dargebotenen Erscheinungen umfaſst, ich aber keinesweges unternommen zu haben behaupte. Ich werde mich für jetzt auf einige wenige Details beschränken, besonders auf solche, die aus der Wirkung des Magnetismus auf den Volta'schen Bogen und auf die Körper, die unterbrochene Ströme leiten, hervorgehen. Ich werde beginnen mit der Beschreibung einiger besonderer Phänomene, die ich beim Studium des Volta'schen Bogens unter verschiedenen Umständen beobachtete, als ich verschiedene Substanzen, sowohl in Luft als im Vacuum, als Elektroden anwandte. Dann werde ich zur Wirkung eines kräftigen Elektromagnets auf diesen Volta'schen Bogen übergehen und endlich damit schlieſsen, einige merkwürdige Versuche zu beschreiben, die ebenfalls den Einfluſs des Magnetismus auf leitende Körper von jeglicher Natur, sobald sie unterbrochene Ströme fortpflanzen, erläutern werden.

§. 1. Einige Erscheinungen betreffend den Volta'schen Bogen.

H. Davy war der erste, welcher das Phänomen des Volta'schen Bogens zwischen zwei Kohlenspitzen hervorbrachte. Neuerlich haben Hr. Grove [1]) und Hr. Daniell [2]) die Spitzen verschiedener Metalle mit Erfolg angewandt, und auch ich habe einige i. J. 1841 angestellte Versuche bekannt gemacht [3]). Späterhin beobachteten die Hrn. Fizeau und Foucault einige Thatsachen derselben Art, bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Intensität

1) *Biblioth. univers. Juin* 1840, *I.* 27. *p.* 387. (Ann. Bd. 71, S. 219).

2) *Archiv. de l'Elect. T. I. p.* 492. (Ann. Bd. 60. S. 381.)

3) *Archiv. de l'Elect. T. I. p.* 262. (Ann. Bd. 54. S. 56 und Bd. 60. S. 385.)

tät des bei dem Davy'schen Versuch von der Kohle ausgesandten Lichts [1]). Die bisher angestellten Untersuchungen haben bereits zu manchen interessanten Resultaten geführt, von denen ich hier die wichtigsten aufzählen werde.

1. Die Hervorbringung des Volta'schen Bogens erfordert eine Säule von gröfserer Spannung als die der gewöhnlichen Wärme- und elektrochemischen Erscheinungen. Die Nothwendigkeit dieses Umstands beweist, dafs die fein zertheilte Materie, welche die beiden Pole verbindet, woraus sie auch bestehen möge, dem Uebergang des elektrischen Stroms einen grofsen Widerstand entgegensetzt.

2. Der Lichtbogen kann nur entstehen, sobald die Elektroden zuvor mit einander in Contact gesetzt sind, und entweder jede oder wenigstens eine von ihnen an dem Berührungspunkt hinreichend zugespitzt ist, um eine Temperatur-Erhöhung zu erzeugen. Sobald einmal die hohe Temperatur erreicht ist, kann man, durch allmälige und vorsichtige Trennung der Elektroden von einander, den Lichtbogen erhalten, und seine Länge wird nur von der Intensität der Säule abhängen. Daniell entdeckte die wichtige Thatsache, die in einer kürzlich von Breda in den *Comptes rendus* der Pariser Academie veröffentlichten Untersuchung bestätigt worden ist [2]), dafs der Lichtbogen, ohne vorhergehenden Contact zwischen den einander sehr nahe gestellten Elektroden, erzeugt werden kann, wenn man die Entladung einer Leidner Flasche zwischen ihnen überspringen läfst. Diefs rührt davon her, dafs die Entladung immer mit einer Ueberführung höchst zertheilter Substanz verknüpft ist, welche die Kette während der zur Bildung des Bogens nothwendigen Zeit schliefst.

3. Die ungeheure Temperatur-Erhöhung, welche die Erzeugung des Lichtbogens begleitet, zeigt sich auch in den

1) *Archiv de l'Elect. T. IV. p.* 311. (Ann. Bd. 63. S. 463.) — [Auch die Versuche von Casselmann, Ann. Bd. 63. S. 576, wären hier noch zu nennen. P.]

2) Ann. Bd. 70. S. 326, auch Bd. 60, S. 381.

Elektroden, besonders in der positiven, die viel stärker erhitzt wird als die negative.

4. Dadurch wird Materie von der positiven Elektrode zu der negativen übergeführt, was sich mit Elektroden aller Arten erweisen läſst, besonders aber mit denen von Holzkohle.

5. Die mannigfachen Erscheinungen beim Volta'schen Bogen werden mehr oder weniger abgeändert durch die Natur der Elektroden und des umgebenden Mediums. So erwähnt Hr. Grove Thatsachen, aus denen hervorgeht, daſs zur Entstehung eines sehr hellen und glänzenden Bogens meistens das Daseyn von Sauerstoff nothwendig ist. Aus seinen und anderer Physiker Versuchen erhellt auch, daſs wenn zwei Elektroden von verschieder Substanz angewandt werden, es nicht gleichgültig ist, welche von beiden am positiven Pol befestigt wird.

Ich schreite nun zu meinen eignen Versuchen. Ich begann mit dem Studium eines Lichtbogens, der zwischen einer Platte und einer Spitze von gleichem Material in der Luft und im Vacuo hervorgebracht war. Mittelst einer Mikrometerschraube war ich im Stande die Spitze sehr langsam von der Platte zu entfernen und deren Abstand von derselben mit groſser Genauigkeit zu bestimmen. Die Gränze des Abstandes, jenseits dessen der Lichtbogen zu verschwinden aufhört, ist constant für dieselbe Platte und dieselbe Spitze. Wenn jedoch die Platte mit dem positiven Pol communicirt, ist sie im Allgemeinen doppelt so groſs als wenn die Spitze mit demselben Pol verknüpft ist. Im Verhältniſs aber die Stärke der Säule gröſser ist, ist der Unterschied kleiner.

Was die absolute Gröſse dieses Abstandes betrifft, so ist sie sehr verschieden, abhängig von der Stärke der Säule, von der Natur und dem Molecularzustand der Elektroden, und von der zum Versuch verwandten Zeit. So ist er bei einer Grove'schen Batterie von 50 Paaren, die Platte von 16 Quadratzoll Fläche, zwei bis drei Mal gröſser als bei einer Säule aus 70 Elementen von 2 oder 3 Quadratzoll.

Bei leicht schmelzenden oder leicht oxydirbaren Metallen, wie Zink oder Eisen, ist er gröfser als beim Platin oder Silber. Die Dauer des Phänomens influencirt das Resultat, in sofern als die hohe Temperatur der Elektroden dann erlaubt, diese, ohne Unterbrechung des Bogens, weiter aus einander zu ziehen. Dasselbe läfst sich bewerkstelligen, wenn man sie künstlich durch eine Weingeistlampe erhitzt. Aus dem Gesagten ist einleuchtend, dafs die Länge des Lichtbogens in Beziehung steht zur gröfseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die Substanz der Elektroden sich zu zertheilen fähig ist, eine Leichtigkeit, die abhängen mag von der Schwächung ihrer Cohäsion durch Temperatur, von ihrer Tendenz zur Oxydation (welche dasselbe bewirkt), von ihrem Molecularzustand und endlich von ihrer eigenthümlichen Natur. Die Kohle verdankt ihrer Molecularbeschaffenheit, welche sie so zerreiblich macht, die Eigenschaft, eine derjenigen Substanzen zu seyn, welche den längsten Lichtbogen liefert.

Die Ablagerung der fortgeführten Substanz bildet auf der Platte, wenn sie negativ und die Spitze positiv ist, eine Art von sehr regelmäfsigem Ring, dessen Mittelpunkt die Projection der Spitze auf die Platte ist. Diefs findet sowohl bei verticaler als bei horizontaler Lage der Platte statt, und zeigt also deutlich eine bestimmte Richtung in der Fortführung der Substanz von der positiven zur negativen Elektrode. In der Luft und bei metallischen Elektroden besteht der Absatz immer aus dem oxydirten Staub des Metalls der positiven Elektrode.

Ich werde hier einige Einzelheiten anführen. Es wurden eine Platte und eine Spitze von Platin als Elektroden im Vacuo, in Luft und Wasserstoffgas angewandt. Im Vacuo erlangte ich mit einer schon gebrauchten Grove'schen Batterie von 50 Plattenpaaren nur eine sehr schwache Wirkung, besonders wenn die Platte als positive Elektrode diente. Der Bogen zerging schon, wenn die Spitze kaum ein Millimeter von der Platte entfernt worden war, und um ihn herzustellen, war es nöthig, den Contact zwischen

Spitze und Platte zu erneuen; doch mufste eine andere Spitze die Platte berühren, da die zuerst gebrauchte eine solche Veränderung erlitten hatte, dafs sie die Wiederbildung des Bogens verhinderte. Dieselbe Wirkung erhält man bei Anstellung der Versuche in Luft, allein sie verschwindet, wenn die Kraft der Batterie verstärkt wird; diefs rührt wahrscheinlich von einer Erhöhung der Cohäsion her, in Folge der Temperaturzunahme in demjenigen Theil der Platte, welcher als positive Elektrode dient. Aufserdem ist der Bogen markirter und länger, wenn der Versuch in Luft angestellt wird, als wenn er im Vacuo geschieht, wenigstens wenn die Batterie schwach ist; denn wenn die Batterie kräftig ist, z. B. aus 50 frisch geladenen Plattenpaaren besteht, schien mir das Gegentheil einzutreten. Ich gewahrte indefs keinen grofsen Unterschied; allein das von mir benutzte Vacuum war auch lange nicht vollkommen, es war das einer Luftpumpe, und schlofs also stark verdünnte Luft ein.

Im letzteren Fall, nämlich mit einer Säule aus 50 stark geladenen Plattenpaaren und in höchst verdünnter Luft, bildete sich auf der als positive Elektrode dienenden Platinplatte ein bläulicher, vollkommen runder Fleck, ganz vom Ansehen der Nobilischen Ringe. Derselbe Fleck erschien in atmosphärischer Luft, allein nur von halb so grofsem Durchmesser und von viel weniger lebhaften Farben. In Wasserstoff entstand kein farbiger Fleck; die Bildung desselben ist also offenbar das Resultat der Oxydation des Platins in hoher Temperatur, wenn es in der gewöhnlichen Atmosphäre, und mehr vielleicht noch, in verdünnter Luft als positive Elektrode wirkt [1]). Als dieselbe Platte zur

1) Diese Erscheinung rührt möglicherweise davon her, dafs der Sauerstoff durch den Volta'schen Strom in jenen eigenthümlichen Zustand versetzt worden war, welchen Schönbein zuerst unter dem Namen *Ozon* beschrieb. In diesem Zustand nämlich kann der Sauerstoff auch diejenigen Metalle angreifen, die man für unoxydirbar hält. Hr. Marignac und ich haben gezeigt, dafs der Sauerstoff in diesen Zustand versetzt wird, wenn man durch denselben, selbst wenn er sehr trocken ist, eine Reihe elektrischer Entladungen gehen läfst; diefs hat mit dem Phänomen *des Volta'schen Bogens* grofse Aehnlichkeit.

negativen Elektrode gemacht war, während die Spitze als positive diente, bekleidete sie sich mit einem weifsen runden Fleck, gebildet aus einer ungeheuren Zahl von kleinen Platinkörnern, die eine hohe Temperatur erlitten hatten und an der Fläche haften blieben. Der weifse Fleck war, wie der blaue viel gröfser in verdünnter Luft als im Vacuum. Unterhält man den Versuch mit der Platte als negative, und den zugespitzten Stab als positive Elektrode einige Minuten, so wird dieser stark glühend, sein Ende schmilzt und fällt auf die Platte in die Form eines vollkommen runden Kügelchen. Ist dagegen die Platte positiv und die Spitze negativ, so erhitzt sich die letztere weniger und schmilzt nicht; aber die Platte wird, wenn sie nicht sehr dick ist, leicht durchbohrt; und aufserdem, wie leicht zu erachten, dauert im letzteren Fall das Phänomen weit länger. Das Licht ist weniger glänzend, aber begleitet von einem prächtigen blauen Reflexe, welchen man bei Anstellung des Versuchs in einer Glocke sehen kann, die Luft mag verdünnt seyn oder nicht. Diesen blauen Reflex sieht man an der Seite der Glocke und zwar immer bei jeglicher Natur der Elektroden und jeglicher Farbe des Lichts, welches sie in der Mitte der Glocke verbreiten; nur wenn diefs centrale Licht sehr glänzend ist, wird er vermöge des Contrastes ein wenig blässer.

Statt der Platinspitze nahm ich eine Spitze von Coaks, behielt aber die Platinplatte bei; als diese positiv und die Spitze negativ war, erhielt ich einen Lichtbogen, der mehr als doppelt so lang war wie der bei der Platinspitze. Statt ein Kegel zu seyn, der seine Grundfläche an der Platte und seinen Scheitel an der Spitze hatte, wie es bei der Platinspitze der Fall war, bestand der Lichtbogen aus einer Menge Lichtbüschel, die von verschiedenen Punkten der Platte aus divergirten und nach verschiedenen Theilen der Coaksspitze zielten. Diese That zeigt klar, welchen keineswegs passiven Einflufs die negative Elektrode ausübt. Fügen wir hinzu, dafs obwohl die Säule genau dieselbe Kraft (*strength*) wie mit der Platinspitze hatte, der Lichtbogen nicht allein länger war bei der Coaksspitze, son-

dern auch an der Platinplatte weit mehr Wärme entwickelt wurde, so dafs diese bald schmolz und durchlöchert war [1]). Machte man die Coaks positiv und das Platin negativ, so war der Bogen kürzer als im vorhergehenden Fall, besonders in der Luft, wo er merklich schwächer als im Vacuum war. Die erzeugte Hitze war indefs noch sehr grofs, da die Coaksspitze rasch durch und durch erglühte. Hinzusetzen mufs ich noch, dafs der Lichtbogen mit der Coaksspitze so glänzend war, dafs das vorhin erwähnte blaue Licht gänzlich verschwand; diefs war mit anderartigen Spitzen nicht der Fall.

Mit Beibehaltung der Platinplatte setzte ich eine Zinkspitze ein. Die Erscheinungen waren nun höchst glänzend, aber von kurzer Dauer, da die Spitze hurtig schmolz. In gewöhnlicher Luft lagerte sich weifses Oxyd auf die Platte ab; in höchst verdünnter Luft (im Vacuum der Luftpumpe) dagegen bildete sich ein schwarzer Niederschlag; in beiden Fällen communicirte er mit dem positiven Pol. Als statt der Zinkspitze eine von Eisen genommen wurde, bildete sich gleichfalls in gewöhnlicher Luft ein bräunlich rother Niederschlag von Eisenoxyd und in verdünnter Luft ein Niederschlag von schwarzem Eisenoxyd.

Ich lenke die Aufmerksamkeit auf diese beiden Thatsachen, so wie auf die Oxydation des Platins bei hoher Temperatur in verdünnter Luft. Sie scheinen zu beweisen, dafs der Zustand der gröfseren oder geringeren Dichtigkeit des umgebenden Sauerstoffs einen Einflufs habe auf das Phänomen der Oxydation und die Natur des gebildeten Oxyds.

Nun wurde eine Eisenplatte als positive und eine Spitze von weichem Eisen als negative Elektrode angewandt, sowohl im Vacuum als in der Atmosphäre; dieselben Resul-

1) Diefs ist natürlich so zu verstehen, dafs eine und dieselbe Batterie mit der Coaksspitze eine gröfsere Wirkung gab als mit der Platinspitze, nicht aber dafs in beiden Fällen die Stromstärke gleich war. Unzweifelhaft würde eine Messung der Stromstärke sogleich gelehrt haben, dafs dieselbe bei Anwendung von Coaks viel gröfser war, in Folge der bessern Leitungsfähigkeit, die dann das Material des Lichtbogens besafs. (P.)

tate ergaben sich mit einer Platte und Spitze von Silber, einer Platte und Spitze von Kupfer und einer Platte und Spitze von Argentan. In allen diesen Versuchen erschien das blaue Licht, und ebenso wurden an allen Platten, wenn sie in verdünnter Luft als positive Elektrode dienten, farbige Ringe gesehen. Die Silber- und Kupferplatten zeigten in diesem Falle sehr entschiedene Vertiefungen, veranlaſst durch den Uebergang von Substanz vom positiven zum negativen Pol. Die Spitzen wurden durch und durch glühend, wenn sie als positive Elektroden dienten, wogegen sie, wenn sie negativ waren, nur an ihren Enden erhitzt wurden. Die Kupferspitze, wenn positiv, wurde an ihrem Ende isolirend, und es war nöthig sie abzureiben, um den Versuch fortzusetzen. Dieſs ist wahrscheinlich der Bildung einer dünnen Oxydschicht zuzuschreiben. Die Spitze und Platte von Kupfer gaben einen Bogen von schön grünem Licht, welcher mit dem in diesen wie in andern Versuchen sichtbaren blauen Reflex einen merkwürdigen Contrast bildete. Auch Quecksilber wurde als positive und negative Elektrode angewandt. Sowohl in atmosphärischer Luft als im Vacuum war der Licht-Effect höchst glänzend. Das Quecksilber gerieth in auſserordentliche Bewegung, stieg in Form eines Kegels auf, wenn es positiv war, und sank bedeutend unter der positiven Spitze, wenn es negativ war. Die bei diesen Versuchen sich bildende Menge von Quecksilberdampf füllte die Glocke so schnell, daſs es nicht leicht war, die Details zu beobachten.

Ich schlieſse diesen Abschnitt mit Angabe einer Thatsache, die mir wichtig zu seyn scheint; dieſs ist der Einfluſs, welchen die Natur der die Elektroden bildenden Metallspitzen auf die Temperatur ausübt, die sie bei Bildung des Volta'schen Bogens erlangen. Sind die beiden Spitzen von gleichem Metall, von Platin oder Silber, so wird nur die positive ihrer ganzen Länge nach glühend. Ist die Silberspitze positiv und die Platinspitze negativ, so wird die letztere glühend und die erstere viel weniger erhitzt. Nach der Bildung des Bogens muſs die Kette für geschlossen

erachtet werden, und dann sind es die dem Strom den gröfsten Widerstand leistenden Theile der Strombahn, welche am heifsesten werden. Anfangs ist es die den Bogen selbst bildende Portion, und dann, in dem übrigen Theil der Kette, das Metall, welches am schlechtesten leitet. Wenn aber die Leiter zu beiden Seiten des Bogens von gleichem Materiale sind oder in ihrer Leitungsfähigkeit nur ein kleiner Unterschied besteht, dann ist die Wärme-Entwicklung nicht gleichförmig, wie sie es scheint seyn zu müssen; sondern viel gröfser an der positiven Seite. Diese wichtige Thatsache beweist offenbar, dafs der letztere Theil der Strombahn einer weit energischeren Action zu widerstehen hat als der an der andern Seite, was auch durch die diese Action begleitende moleculare Auflockerung an der positiven Elektrode bestätigt. Diese Verschiedenheit der Erscheinungen an den beiden Elektroden, ungeachtet sie in ganz symmetrische Umstände versetzt sind, verdient in ernsthafte Betrachtung gezogen zu werden, denn sie kann Licht werfen auf die Natur des elektrischen Stroms und auf das Bindungsglied zwischen ihnen und dem Molecularzustand der Körper, in welchen er sich bewegt.

§. 2. Einflufs des Magnetismus auf den Volta'schen Bogen.

Davy war der erste, welcher beobachtete, dafs ein kräftiger Magnet auf einen Volta'schen Bogen ebenso wirkt wie auf einen beweglichen Leiter, der vom elektrischen Strom durchflossen wird; er zieht ihn an und stöfst ihn ab, und diese Anziehung und Abstofsung äufsert sich durch eine Veränderung in der Gestalt des Bogens. Die Wirkung des Magnets kann sogar, wie ich gefunden, den Bogen durch zu grofse Anziehung oder Abstofsung zerreifsen, indem sie die Communication, welche die fortgeführten Theilchen zwischen den Elektroden herstellen, aufhebt.

Die eben erwähnte Wirkung ist nicht die einzige, welche der Magnetismus auf den Volta'schen Bogen ausübt. Ich habe bereits die sonderbare Thatsache angeführt, dafs wenn

zwei Spitzen von weichem Eisen, die sich innerhalb Gewinde von dickem Kupferdraht befinden, als Elektroden angewandt werden, der zwischen denselben sich bildende Bogen in dem Momente verschwindet, als durch den Draht des Gewindes ein starker Strom geleitet wird, und dafs er wieder erscheint, ehe die Spitzen kalt geworden sind, so wie man diesen Strom aufhebt. Sobald die beiden Eisenspitzen magnetisirt sind, sey es durch eine galvanische Wirkung oder durch einen kräftigen Magnet, kann der Bogen zwischen ihnen nicht eher zu Stande kommen, als bis man sie einander viel weiter nähert, wo dann aber die Erscheinung ein ganz anderes Ansehen hat. Die fortgeführten Theilchen scheinen sich mit Schwierigkeit von der positiven Elektrode abzulösen, und Funken sprühen mit Geräusch in allen Richtungen fort, während es im ersten Fall ein lebhaftes Licht ohne Funken und ohne Geräusch war, begleitet von dem anscheinend mit der gröfsten Leichtigkeit geschehenden Uebergang einer flüssigen Masse. Es ist in dieser Beziehung für das Resultat des Versuchs von geringem Belang, ob die magnetisirten Eisenstäbe an ihren zugewandten Enden, zwischen welchen der Lichtbogen befindlich ist, gleich- oder ungleichnamige Pole besitzen.

Wenn die positive Eisen-Elektrode stark magnetisirt ist, so bewirkt sie im Moment, wo zwischen ihr und der negativen Elektrode, aus welchem Stoff diese auch bestehe, der Lichtbogen zu Stande kommt, ein sehr starkes Geräusch, ähnlich dem scharfen Zischen, mit welchem der Wasserdampf aus einer Locomotive entweicht. Diefs Geräusch verschwindet gleichzeitig mit der Magnetisirung.

Um diese verschiedenen Erscheinungen besser zu trennen, stellte ich einen Elektromagnet von grofsen Dimensionen und grofser Kraft in solcher Weise auf, dafs ich an jedem seiner Pole oder zwischen beiden verschiedene Metalle als eine der Elektroden der Säule anbringen konnte, während eine Spitze von demselben Metall oder einer andern Substanz als die zweite Elektrode diente. Auch wandte ich zwei Spitzen eines selben Metalls oder verschiedener

Metalle unter gleichen Umständen als Elektroden an. Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Eine Platinplatte wurde auf einen der Pole des Elektromagnets gelegt und eine Spitze desselben Metalls vertical darüber aufgestellt. Die Platte wurde positiv und die Spitze negativ gemacht, und der Volta'sche Bogen zwischen beiden entwickelt. Im Moment wie der Elektromagnet in Thätigkeit gesetzt ward, liefs sich ein scharfes Zischen hören. Um den Bogen zu unterhalten, mufste man die Spitze näher an die Platte bringen, und der blaue kreisrunde Fleck, welcher sich auf der Platinplatte zeigte, war gröfser als wenn man den Versuch ohne Einflufs des Elektromagnets anstellte.

Nun machte man die Platte negativ und die Spitze positiv; dadurch wurde die Erscheinung eine ganz andere. So wie der Elektromagnet geladen war, blieb der Lichtbogen nicht mehr vertical, sondern nahm eine schiefe Richtung an, wie wenn er auswärts, gegen den Rand der Platte, geschoben worden wäre. Unaufhörlich wurde er unterbrochen, jedes Mal begleitet von einem scharfen und plötzlichen Geräusch, ähnlich dem der Entladung einer Leidner Flasche. Die Richtung, in welcher der Lichtbogen fortgeschoben wird, hängt von der Richtung des ihn erzeugenden Stroms ab, so wie auch von der Lage der Platte auf dem einen oder andern der Magnetpole oder zwischen denselben.

Eine Platte und eine Spitze, beide von Silber, Kupfer oder einem andern nicht leicht schmelzbaren Metall zeigen im Allgemeinen dieselben Erscheinungen. Kupfer und noch mehr Silber bieten indefs eine merkwürdige Eigenthümlichkeit dar. Platten von diesen beiden Metallen behalten auf ihrer Oberfläche die Eindrücke der Wirkung, welche bei den eben beschriebenen Versuchen stattfinden. Wenn z. B. die Platte positiv ist, zeigt derjenige Theil ihrer Oberfläche, welcher unter der negativen Spitze lag, einen Fleck in Form einer Spirale (*helix*), wie wenn das daselbst geschmolzene Metall eine wirbelnde Bewegung um ein Centrum gemacht hätte zur selben Zeit da es in Form eines Kegels gegen die

Spitze gehoben ward. Ueberdieſs ist die Spiralcurve durchweg gefranst mit kleinen Verästelungen, genau den Büscheln ähnlich, welche den Uebergang der positiven Elektricität bei einer Leidner Flasche bezeichnen. Ist die Platte negativ und die Spitze positiv, so sind die Spuren ganz anders; ein bloſser Punkt oder vielmehr eine Scheibe von sehr kleinem Durchmesser, aus welchem eine mehr oder weniger gekrümmte Linie hervortritt, gleichsam als Schwanz des Kometen, dessen Kern die Scheibe ist. Die Richtung dieses Schwanzes hängt ab von der Richtung, in welcher der Lichtbogen fortgeschoben worden ist.

Wenn statt Platte und Spitze zwei Spitzen als Elektroden genommen werden, ist begreiflich keine Spur von dieser Erscheinung sichtbar; allein man kann das scharfe Gezisch und die Detonationen erhalten, und die letzteren sind zuweilen so laut, daſs sie wie entferntes Musketenfeuer klingen. Dazu muſs aber sowohl der Elektromagnet als der den Bogen erzeugende Strom sehr kräftig seyn. Ich hatte bemerkt, daſs wenn ich zur positiven Elektrode eine Platinspitze und zur negativen Elektrode eine Kupferspitze nahm, und sie zwischen die beiden Pole des Elektromagneten brachte, die Erzeugung des Volta'schen Bogens zwischen diesen Polen mit einem scharfen Gezisch verbunden war, während im umgekehrten Fall, wenn das Kupfer positiv und das Platin negativ war, die Detonationen entstanden, häufig begleitet mit einem Zerbrechen des Bogens. Bei näherer Untersuchung dieses Phänomens, nahm ich gewahr, daſs die eben erwähnte Thatsache davon herrührt, daſs das Platin viel schneller als das Kupfer erhitzt wird wenn man beide als Elektroden zur Erzeugung des Volta'schen Bogens anwendet, und ich überzeugte mich, daſs es zur Erlangung des Gezisches nöthig sey, daſs die positive Elektrode bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt werde; denn ohne diese Bedingung lieſs sich nur eine Reihe Detonationen hören. Das Zischen wäre also das Resultat eines leichten und fortwährenden Transports mehr oder weniger flüssiger Materie von der positiven Elektrode aus, während

die Detonationen aus dem Widerstande hervorgingen, den dieselbe Materie, wenn sie noch nicht hinlänglich erhitzt ist, der Zertrennung ihrer Theilchen entgegensetzt. Zahlreiche Versuche mit Metallspitzen von gleicher oder verschiedener Natur, wie von Silber, Eisen, Messing und auch Platin und Kupfer, von denen unter denselben Umständen einige eher als die andern erhitzt werden, bestätigten mich vollkommen in dieser Ansicht vom Gegenstande. Um das Zischen hervorzubringen, ist nur nöthig, den Bogen, nachdem einmal die positive Elektrode glühend geworden ist, möglichst sorgfältig in seiner Continuität zu erhalten; während man andrerseits, um die Detonationen zu erhalten, eine der Elektroden in die Hand nehmen, und den Bogen häufig unterbrechen und wieder herstellen mufs, ohne dabei so lange zu warten, dafs die Metallspitzen eine zu hohe Temperatur erlangen.

Es bleibt noch zu erwägen, warum der Einflufs eines kräftigen Magnetismus, wie der eines Elektromagnets, nöthig ist zur Erzeugung dieser Töne, welche bei dem auf gewöhnlicher Weise dargestellten Volta'schen Bogen nicht gehört werden. Diese können nur entstehen aus der Veränderung, welche der Magnet in der Molecular-Constitution der Substanz der Elektrode hervorbringt oder vielmehr in der höchst aufgelockerten Substanz, welche den Volta'schen Bogen bildet. Diese Einwirkung zeigt sich überdiefs in der Verkürzung des Bogens und in der merkwürdigen Verschiedenheit seines Ansehens. Es ist daher nicht überraschend, dafs er ein Phänomen wie den Ton zu erzeugen vermag, da dieses wesentlich von den Veränderungen im Molecularzustand der Körper abhängt. Diese Ansicht scheint mir besondere Aufmerksamkeit zu verdienen. Die Resultate, zu denen ich bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes gelangt bin, bilden den Gegenstand des folgenden Abschnitts.

§. 3. Einflufs einer permanenten Einwirkung des Magnetismus auf leitende Körper, durch welche unterbrochene elektrische Ströme geführt werden.

Die glänzende Entdeckung der Wirkung des Magnetismus auf einen polarisirten Lichtstrahl, wenn dieser einen durchsichtigen, unter dem Einflufs eines kräftigen Elektromagnets stehenden Körper durchdringt, war kaum von Faraday, ihren berühmten Urheber, veröffentlicht worden, als auch schon die Mehrheit der Physiker darin einen Beweis erblickte, dafs der Magnetismus, bei hohem Grade von Intensität, das Vermögen besitze, die Molecular-Constitution aller Körper zu ändern. Demgemäfs schrieben sie das von Faraday beobachtete Phänomen nicht der directen Einwirkung des Elektromagnets auf den polarisirten Lichtstrahl zu, sondern der dadurch hervorgebrachten Abänderung in der Molecular-Constition der vom Strahle durchlaufenen Substanz. Namentlich war ich dieser Meinung, und ich theilte sie Hrn. Faraday mit, der ihrer in seiner Abhandlung erwähnt. Begierig, diese Meinungen auf Thatsachen zu stützen, fragte ich mich, ob es nicht möglich wäre, in dem elektrischen Strom ein Agens zu finden, welches für opake Körper dieselbe Function auszuüben vermöchte, die der polarisirte Strahl für durchsichtige ausübt. In meinem Aufsatz über den Ton, welchen Eisendrähte bei Durchlassung unterbrochener elektrischer Ströme geben, habe ich gesagt, dafs sowohl die Art als die Stärke des Tons durch den Molecularzustand des zum Versuch genommenen Drahts auffallend abgeändert werden. Besonders nannte ich den Einflufs des Anlassens, der Spannung und der Temperatur. Ich zeigte, dafs ein Eisendraht unter dem Einflufs einer Wirkung, die ihn magnetisch macht, nicht denselben Ton giebt als in seinem natürlichen Zustand. Indem ich endlich den Molecularzustand einiger Metalle, wie Platin und Messing, durch Erhitzung veränderte, gelang es auch mit ihnen, bei Durchlassung eines unterbrochenen Stroms, deutliche, wenngleich schwache Töne zu erhalten.

Vorstehende Betrachtungen bestärkten mich in der Meinung, dafs die bei Versuchen mit dem Volta'schen Bogen unter dem Einflufs des Magnetismus erzeugten Töne von einer durch den Magnet bewirkten Molecular-Veränderung herrührten, um so mehr als der Volta'sche Bogen viel eher als das Erzeugnifs einer Reihe unterbrochener, einander mit aufserordentlicher Rascheit folgender Ströme, denn als das eines vollkommen stetigen Stroms betrachtet werden kann. Demgemäfs nahm ich, aufser Eisenstäben, Stäbe von andern Metallen, wie Zinn, Zink, Blei, Wismuth etc. Ich stellte sie auf die Pole eines Elektromagnets und liefs den unterbrochenen Strom einer Grove'schen Batterie von 5 bis 10 Paaren durch sie gehen. So lange der Elektromagnet nicht magnetisirt war, gaben sie keinen Ton; so wie er aber wirkte, hörte man deutlich Töne, bestehend aus einer Reihe von Schlägen, die den Unterbrechungen des Stroms entsprachen und den durch ein gezahntes Rad erzeugten Tönen analog waren. Die Stäbe waren 18 Zoll lang und 9 bis 10 Linien im Quadrat. Stäbe von Kupfer, Platin und Silber gaben ähnliche Wirkungen. Ein Eisenstab gab unter dem Einflufs des Magnets keinen lauteren Ton als ohne dessen Einwirkung.

Am merkwürdigsten schien mir, dafs Blei, ein so wenig elastischer Körper, unter gleichen Umständen einen eben so kräftigen Ton lieferte wie die übrigen Metalle. Die Lage der Metallstäbe in Bezug auf die Pole des Elektromagnets änderte das Resultat des Versuchs in keiner Weise ab; sie mochten axial, d. h. in Richtung der Pole, oder aequatorial, d. h. quer gegen die Pole, gelegt werden, so blieb doch der Effect derselbe; nur war er schwächer, so wie die Entfernung des Stabes von den Polen wuchs. Um den Ton, wenn er nicht sehr stark war, deutlich zu hören, brauchte man nur den Metallstab durch einen Holzstab mit dem Ohr in Verbindung zu setzen. Auf diese Weise wurde der Ton nicht selten einige Secunden lang gehört, und wenn der Elektromagnet aufser Thätigkeit gesetzt ward, vor seinem gänzlichen Verschwinden langsam

abnehmend. Hr. Faraday hat bei der Wirkung durchsichtiger Media auf einen polarisirten Strahl eine ähnliche Thatsache bemerkt, indem diese Wirkung nicht sogleich mit dem Magnetismus des Elektromagnets verschwand. Rührt diese Andauer davon her, dafs die Magnetisirung des Elektromagnets nicht plötzlich verschwindet, oder davon, dafs die dieser Wirkung ausgesetzte Substanz nicht augenblicklich in ihren ursprünglichen Molecularzustand zurückkehrt? Diese Frage vermag ich nicht zu entscheiden. Ich neige indefs mehr zu dieser letzteren Erklärung, da, wie ich sehe, der Effect nicht gleich wahrnehmbar in allen Körpern ist, z. B. merklicher in einem Wismuthstab als in einem Kupferstab.

Es ist überflüssig zu bemerken, dafs die Wärmewirkung des Stroms keinen Einflufs auf die Hervorbringung dieses Phänomens haben konnte, da wegen der Dimension der Stäbe im Vergleich zur Stärke des Stroms keine Wärme-Entwicklung stattfinden konnte. Wenn überdiefs die aus der Erwärmung des Körpers durch den unterbrochenen Strom erfolgende Ausdehnung den Ton erzeugt hätte, so würde ein gleicher Effect erzeugt worden seyn, der Körper mochte unter dem Einflufs des Magnets stehen oder nicht. Diese letzte Bemerkung gilt gleichmäfsig von den folgenden Versuchen, wie von den vorhergehenden.

Die Stärke des Tons scheint viel weniger von der Natur der zum Versuch genommenen Substanz abzuhängen, als von deren Gestalt, Volum und Mafse. Röhren von Platin, Kupfer oder Zink geben deutlichere Töne als massive Stäbe von diesen Metallen. Ich wickelte einen Bleidraht schraubenförmig auf einen Holzcylinder; ich that dasselbe mit einem sehr feinen Platindraht, so wie auch mit Drähten von Kupfer, Zink und Zinn, mit der Vorsorge, die Windungen so weit auseinander zu halten, dafs sie isolirt waren. Diese Schraubendrähte gleich Stäben oder Röhren, entweder in Richtung der Pole oder quer darauf gelegt, gaben sehr starke Töne, wenn bei geladenem Elektromagnet, ein unterbrochener Strom durch sie geleitet

wurde. Besonders überraschend war es, den Bleidraht einen so starken Ton geben zu hören. Ein mit Seide besponnener Kupferdraht in mehren Lagen schraubenförmig übereinander gewickelt, gab ebenfalls einen sehr starken Ton; auch gab er einen, obwohl viel schwächeren, unter der Einwirkung des Elektromagnet.

Es ist fast unnöthig zu bemerken, dafs bei allen diesen Versuchen ein gewöhnlicher Magnet eben so wirkt wie ein Elektromagnet. Allein interessanter ist es, den Elektromagnet zu ersetzen durch einen von einem starken continuirlichen Strom durchlaufenen Schraubendraht, in dessen Axe man den Stab, die Röhre oder den aufgewickelten Draht, welcher den unterbrochenen Strom leitet, gelegt hat. Versuche haben mir gezeigt, dafs in diesem Falle die Resultate dieselben sind; die Stärke der Töne ist nicht sehr verschieden, besonders wenn Röhren und schraubenförmig aufgewickelte Drähte gebraucht werden.

Wenn zwischen den äufseren Schraubendraht und das der Wirkung unterworfene Metall eine Röhre von weichem Eisen eingeschoben wird, ist die Wirkung etwas stärker; dagegen wird sie, wenn die Röhre von Kupfer ist, weder verstärkt noch geschwächt; nur hört man in diesem Fall noch einen anderen Ton, der von der Kupferröhre auszugehen scheint. Diese Röhre wird indefs nicht von einem Strom durchlaufen; allein wahrscheinlich wirken auf sie Inductionsströme, welche von den unterbrochenen Strömen, die den in der Axe des Schraubendrahts liegenden Leiter durchlaufen, in ihr erzeugt werden. Ich construirte aus zwei dicken, mit Seide besponnenen Kupferdrähten einen doppelten Schraubendraht, jeden von mehreren Windungen, und den einen über dem andern. Als ich den stetigen Strom durch den äufsern Draht gehen liefs und den unterbrochenen durch den innern, hörte ich einen merkwürdig starken Ton. Im umgekehrten Fall entstand ein viel schwächerer Ton. Diese Thatsache hängt offenbar mit der bekannten Eigenschaft der von elektrischen Strömen durchlaufenen Schraubendrähte zusammen, dafs sie auswendig fast

kaum

kaum einen magnetischen Einfluſs ausüben, inwendig dagegen einen sehr starken.

Metalle und starre Substanzen sind nicht die einzigen Körper, welche die eben beschriebenen Erscheinungen hervorbringen; vielmehr scheinen alle leitenden Körper, was auch ihr Zustand oder ihre Natur seyn möge, dazu geschickt zu seyn. So habe ich sie mit Kohlenstücken aller Arten und Gestalten beobachtet. Auch Quecksilber erzeugt sie in markirter Weise. In eine Glasröhre von 1 Zoll Durchmesser und 10 Zoll Länge schloſs ich Quecksilber ein; die Röhre war ganz voll und sorgfältig verschlossen, so daſs das Quecksilber sich nicht bewegen konnte. Dennoch wurde ein merkwürdig starker Ton gehört, so wie man mittelst zweier Platindrähte einen unterbrochenen Strom hindurchleitete und den Elektromagnet oder den Schraubendraht wirken lieſs. Eben so gab das Quecksilber einen Ton, wenn es, statt in eine Röhre eingeschlossen zu seyn, in einen offenen Trog gegossen war; und überdieſs war auf seiner Oberfläche einer Erschütterung oder schwingende Bewegung sichtbar, ganz verschieden von der wirbelnden Bewegung, welche Davy beobachtet hat, und welche stattfindet, wenn es unter dem Einfluſs der Pole eines Magnets von einem continuirlichen Strom durchlaufen wird.

In eine Platinschale, die auf einem der Pole eines Elektromagnets stand, wurde successive verdünnte Schwefelsäure und, was selbst besser ist, Salzwasser gegossen. In die Flüssigkeit tauchte man eine Platinspitze, die, nebst der Schale, dazu diente, einen unterbrochenen Strom durch jene zu senden. Wiederum ward ein Ton gehört, doch weniger deutlich, wegen des Geräusches, welches die Gasentwicklung verursachte; dennoch war er so vernehmlich, daſs über sein Daseyn kein Zweifel übrig bleiben konnte.

Vielleicht könnte man meinen, es seyen in dem eben beschriebenen Versuch die Töne durch eine mechanische Anziehung oder Abstoſsung erzeugt, die der Elektromagnet auf die vom unterbrochenen Strom durchlaufene Substanz ausübte, und daſs demgemäſs der Magnetismus keinen grö-

fseren Antheil an dem Phänomen hatte als ein Finger beim Aufdrücken auf eine schwingende Seite. Die bloſse Beschreibung der Versuche zeigt, daſs diese Auslegung unzulässig ist. Erstlich ist der Ton bei Drähten in einem Schraubendraht derselbe, die Drähte mögen ausgespannt seyn oder nicht, mögen von Blei, Platin oder Messing seyn. Wie könnte dieſs ferner den Ton erklären, der in groſsen Massen, besonders in Flüssigkeiten, wie Quecksilber, entsteht, so wie die Thatsache, daſs die Lage des den unterbrochenen Strom durchlassenden Leiters, in Bezug auf die Pole des Elektromagnets, keinen Einfluſs auf die Erscheinung ausübt? Dann muſs bemerkt werden, daſs der in Rede stehende Ton kein musikalischer ist, wie der von einer Saite oder Masse, die von einer äuſserlich auf die Oberfläche wirkenden Ursache in Schwingung versetzt wird. Es ist eine Reihe von Tönen, die genau den Abwechselungen im Uebergange des Stroms entspricht, wie eine Art von Stoſs der Theilchen an einander. Das Phänomen ist also molecular und führt zum Beweise zweier wichtigen Sätze.

1. Der Uebergang des Stroms modificirt, selbst in starren Substanzen, die Anordnung der Theilchen, ein Satz, den ich schon aus den Versuchen meiner frühern Abhandlung über diesen Gegenstand hergeleitet habe.

2. Die Wirkung des Magnetismus, unter welcher Form sie auch ausgeübt werden möge, modificirt ebenfalls die Constitution aller Körper, und diese Modification dauert so lange als die sie erzeugende Ursache, und verschwindet auch mit ihr.

Was mag die Natur dieser beiden Modificationen seyn? Dieſs müssen wir zu untersuchen und zu ermitteln uns bemühen. Ich beabsichtige diese Untersuchung und habe in der That schon einige Schritte gethan, von denen zu sprechen jedoch zu voreilig seyn würde. Für jetzt will ich mich auf eine einzige Bemerkung beschränken, die mir nicht uninteressant zu seyn scheint. Es ist die, daſs der Einfluſs des Magnetismus auf alle leitenden Körper, so lange er dauert, diesen eine Molecular-Constitution einprägt, die

Aehnlichkeit hat mit der, welche Eisen und im Allgemeinen alle des Magnetismus fähigen Körper von Natur besitzen; denn er entwickelt in ihnen, wenn sie von unterbrochenen Strömen durchlaufen werden, die Eigenschaft Töne zu geben, die identisch sind mit denen, welche Eisen und andere magnetische Körper beim Durchlassen dieser Ströme aussenden, und zwar, ohne dazu die Wirkung eines Magneten zu erfordern.

VII. *Ueber eine bemerkenswerthe Analogie in der Form zwischen gewissen Schwefel- und Sauerstoffsalzen; von Gustav Rose.*

(Aus den Monats-Berichten der Königl. Preufs. Akademie d. Wiss zu Berlin aus dem Jahre 1849. S. 13.)

Das Einfach-Schwefelsilber Ag S und das Halb-Schwefelkupfer €u S sind bekanntlich nicht allein isomorph, sondern auch isodimorph. Sie ersetzen sich einander in den Fahlerzen und im Polybasite, wie mein Bruder bewiesen hat, das natürliche Ag S ist regulär wie das künstliche €u S, und das natürliche €u S ist 1- und 1-axig und von derselben Form wie der Silberkupferglanz €u S + Ag S. Dasselbe Verhältnifs wie zwischen €u S und Ag S scheint aber auch zwischen €u S und dem dem Ag S isomorphen Einfach-Schwefelblei Pb S statt zu finden. Das Weifsgültigerz hat nach der Analyse von Rammelsberg dieselbe Zusammensetzung wie das Fahlerz, nur dafs hier unter den basischen Schwefelmetallen noch Pb S auftritt, das dann mit den übrigen basischen Schwefelmetallen und also auch mit €u S und Ag S in veränderlichen Verhältnissen darin enthalten ist, und in dem Cuproplumbit ist 1 Atom €u S mit 2 Atomen Pb S verbunden, ohne dafs Form und Spaltbarkeit des Bleiglanzes verändert sind.

Nimmt man nun an, dafs CuS ebenso gut PbS wie AgS zu ersetzen im Stande ist, so vereinfacht sich die Formel des Bournonit's, welcher nach der Analyse meines Bruders $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}} + 2\overset{\prime}{\mathrm{Pb}}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ ist, in $(\overset{\prime}{\mathrm{Cu}} + 2\overset{\prime}{\mathrm{Pb}})^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$. Es bildet nun nicht mehr wie früher ein Doppelsalz, sondern ein einfaches Salz, und erscheint als eine Verbindung von 3 At. Cuproplumbit mit 1 At. Schwefelantimon. Diese Formel stimmt aber in Rücksicht der Atomenzahl mit der des dunklen Rothgültigerzes $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ ganz überein und unterscheidet sich nur dadurch von ihr, dafs sie statt 3 Atome Silber 1 Doppelatom Kupfer und 2 Atome Blei enthält. Der Bournonit wäre also rücksichtlich der Zusammensetzung ein Rothgültigerz, bei welchem das Silber durch Blei und Kupfer ersetzt ist.

Die Form des Bournonit's ist freilich von der des Rothgültigerzes ganz verschieden; sie ist 1- und 1-axig, während die des Rothgültigerzes rhomboëdrisch ist. Aber hier tritt der merkwürdige Umstand ein, dafs während die Form des Rothgültigerzes, wie bekannt, sehr nahe übereinkommt mit der des Kalkspathes, die des Bournonit's in einem ebenso nahen Verhältnifs zum Arragonit steht, so dafs also auch durch die Form bewiesen wird, dafs Rothgültigerz und Bournonit sich gegeneinander wie zwei heteromorphe Körper, wie Kalkspath und Arragonit verhalten. Diefs Verhältnifs, in dem der Bournonit zum Arragonit in Rücksicht der Form steht, ist bisher ganz übersehen worden, und es ist daher nöthig, es noch etwas näher auseinander zu setzen. Ich habe daher in dem Folgenden die dreierlei Prismen, die verticalen, Längs- und Querprismen, welche beim Arragonit, Weifsbleierz und Bournonit beobachtet sind, mit den Winkeln, wie sie in Mohs Mineralogie angeführt sind, nebeneinandergestellt, das mit dem Arragonit isomorphe Weifsbleierz aber noch hinzugefügt, weil bei diesem noch einige Prismen vorkommen, die beim Arragonit nicht beobachtet sind.

	Arragonit.	Weifsbleierz.	Bournonit.
Verticale Prismen.			
$(a : \frac{4}{3}b : \infty c)$		(130° 48′)[2]	p = 129° 9′
$(a : b : \infty c)$	M = 116° 16′	M = 117 13	t = 115 16[1]
$(a : \frac{2}{3}b : \infty c)$		(95 2)	o = 92 52
$(a : \frac{1}{3}b : \infty c)$		e = 57 17	b^5 = 56 6[3]
Längsprismen.			
$(\infty a : 2b : c)$	x = 140° 23′	s = 140° 15′	
$(\infty a : \frac{4}{3} c)$			f = 123° 51′[4]
$(\infty a : b : c)$	k = 108 27	P = 108 16	
$(\infty a : \frac{2}{3}b : c)$	l = 85 33		d = 86 20
$(\infty a : \frac{1}{2}b : c)$	i = 69 31	u = 69 20	
$(\infty a : \frac{1}{3}b : c)$	m = 49 39	x = 49 30	e = 50 15
$(\infty a : \frac{1}{4}b : c)$		z = 38 9	
$(\infty a : \frac{1}{5}b : c)$	e = 31 2		
$(\infty a : \frac{1}{6}b : c)$	q = 26 3		
Querprismen.			
$(2a : \infty b : c)$		y = 118° 42′	
$(\frac{4}{3}a : \infty b : c)$		(96 44)	n = 96° 31′
$(a : \infty b : c)$	81° 33′[1]	(80 18)	

Wenn somit hieraus hervorgeht, dafs sich der Bournonit zum Rothgültigerz verhält, wie der Arragonit zum Kalkspath, so ist damit noch keineswegs gesagt, dafs Bournonit mit Arragonit und Kalkspath mit Rothgültigerz isomorph sind. Dazu ist ihre Zusammensetzung zu verschieden, und ebenso wenig ersetzen sie sich gegenseitig in der Zusammensetzung anderer Substanzen. Auch sind es nicht die ersten Substanzen, die mit dem Kalkspath und Arragonit

1) Dieses Prisma ist bei Mohs ohne Buchstaben angeführt.

2) Die Prismen, zu welchen die eingeklammerten Winkel gehören, sind beim Weifsbleierze noch nicht beobachtet.

3) b^5 wird von Phillips angegeben.

4) In Mohs Mineralogie Th. 2, S. 531 ist der Complementswinkel angeführt, und irrthümlich 54° 48′ statt 56° 9′ angegeben, welcher letztere nothwendig folgen mufs, wenn der Winkel von d richtig ist. Bei der Gelegenheit mag auch bemerkt werden, dafs bei den Winkeln des Rhombenoctaëders y der Seitenkantenwinkel irrthümlich zu 115° 2′ statt zu 105° 2′ angegeben ist.

Aehnlichkeit in der Form bei verschiedener Zusammensetzung haben, denn das salpetersaure Natron und das salpetersaure Kali stehen zu diesen in demselben Verhältnifs. Das erstere krystallisirt gewöhnlich wie Kalkspath, das letztere wie Arragonit, doch kann dieses auch, wie Frankenheim gezeigt hat, in der Form des Kalkspaths erhalten werden.

Es haben also Substanzen von folgenden verschiedenen Zusammensetzungsformeln die Formen

des Kalkspaths:	des Arragonits:
$\dot{R}\ddot{C}$	$\dot{R}\ddot{C}$ [1])
$\dot{Na}\overset{\therefore}{\overline{N}}$	$\dot{K}\overset{\therefore}{\overline{N}}$
$\overset{\prime}{Ag}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$	$(\overset{\prime}{Cu}+2\overset{\prime}{Pb})^3\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$.

Die Zahl der Fälle, wo bei verschiedener Atomenzahl eine gleiche Form vorkommt, mehren sich demnach immer mehr und mehr; wenn auch einige unter ihnen die Möglichkeit zeigen, durch Aenderung des Atomengewichts eine gleiche Atomenzahl herzustellen, so scheint diefs bei anderen durchaus unausführbar; dennoch scheint die Häufigkeit dieser Fälle zu zeigen, dafs sie nicht ein Werk des Zufalls sind, und sie werden uns nöthigen, die Lehre der Isomorphie aus einem höheren Gesichtspunkt zu betrachten, der uns aber jetzt noch ganz verborgen ist.

VIII. *Note über den metallähnlichen Schiller des Hypersthens; von W. Haidinger.*

(Aus dem vierten Hefte der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften mitgetheilt.)

Die Erwerbung eines sehr ausgezeichneten Stückes von dem Hypersthen von Labrador für das k. k. montanistische Museum veranlafste mich kürzlich, die deutlich theilbaren

1) Wobei $\dot{R}$ alle die bekannten mit der Kalkerde isomorphen Basen bedeuten.

Massen desselben in feinen Splittern auf den Pleochroismus zu untersuchen. Es liefs sich allerdings erwarten, dafs er in den Farben nach verschiedenen Richtungen einige Verschiedenheit zeigen würde, weil die durchsichtigen Varietäten von Augit, wo sie sich untersuchen lassen, auch einen, wenn auch geringen Grad dieser Eigenschaft besitzen.

Es seyen die Farbentöne gegen ein rechteckig vierseitiges Prisma orientirt, *P* die Endfläche, *M* die breite schillernde Seitenfläche, *T* die dritte senkrecht auf beiden stehende; ferner sey 1) das untere extraordinäre Bild der dichroskopischen Loupe, beim Durchsehen sowohl durch *M* als durch *T*, 2) sey das obere ordinäre Bild beim Durchsehen durch *M*, 3) das obere ordinäre Bild beim Durchsehen durch *T*, so ist:

1. Hauptaxe.	Grau, zum Theil etwas grünlich,		dunkelster	Ton.
2. Queraxe	Hyazinthroth	mehr röthlich,	mittlerer	
3. Normale	ins Nelkenbraune	mehr gelblich,	hellster	

Die rothen und die grauen Töne bilden scharfe Gegensätze. Allerdings sind die Farben sämmtlich sehr dunkel, so dafs das Ganze schwarz erscheint, aber dünne Splitter, besonders wenn man sie von der Sonne beleuchtet, durch die dichroskopische Loupe untersucht, geben doch sehr entscheidende Resultate.

Die überraschende Erscheinung der rothen Durchsichtigkeitsfarben mufste natürlich einladen, die rothe Schillerfarbe in zurückgeworfenem Lichte durch die dichroskopische Loupe näher zu untersuchen. Da erschien denn in der Längsstellung der Krystalle das obere ordinäre Bild röthlich und glänzend, das untere extraordinäre glanzlos und grau; in der Querstellung dagegen war das obere Bild glänzend, die graue Farbe ganz überwältigt, das untere Bild dagegen war roth. Die Modification der Stärke der Polarisation gab die Zurückstrahlung von der Oberfläche, die Farbentöne entstanden durch den Antheil von Licht, welcher durch den Krystallkörper hindurchging, und von Trennungen im Innern zurückgeworfen wurde, und von welchem übereinstimmend mit der oben angezeigten Lage die

rothen in der Richtung der Axe, die grauen senkrecht auf derselben polarisirt sind.

In den mineralogischen Werken findet man verschiedene Farben-Angaben für den Hypersthen, z. B. in Mohs, von Zippe S. 231: „Farbe graulich- und grünlich-schwarz; auf den vollkommenen Theilungsflächen in mehreren Varietäten fast kupferroth"; in Hausmann S. 493: „Tombakbraun mit einem Stich in das Kupferrothe, pechschwarz, graulich-, grünlichschwarz, schwärzlichgrün". Diese Angaben werden ganz aus dem Bereiche des Ungewöhnlichen gezogen, seitdem das Vorkommen des Pleochroismus nachgewiesen ist. Hier nur ist es möglich, daſs ein einziges Individuum je nach der Richtung in welcher es betrachtet wird, zweierlei Farben zeigt, die rothe und die graue. Der scheinbar *metallähnliche* Perlmutterglanz wird gleichfalls auf diejenige Erscheinung zurückgeführt, welche überhaupt Perlmutterglanz hervorbringt, die Zurückstrahlung von aufeinanderliegenden Blättchen.

Wenn man einen feinen Splitter von Hypersthen in verticaler Stellung durch die dichroskopische Loupe betrachtet, so ist das untere extraordinäre Bild, so wie es oben als Farbe der Hauptaxe angegeben wurde, *grau*, höchstens mit einem wenig grünlichen Stich. Das Grau ist sehr dunkel, fast schwarz. Lichtere Töne von Grau kommen in vielen Abänderungen des Augites vor, dem der Hypersthen doch nach den neuesten Forschungen in einer Species angereiht werden muſs. Aber das Verhältniſs der Farbe wird, wie in so manchen andern Mineralspecies, durch den Oxydationszustand und die Menge der darin enthaltenen Bestandtheile des Eisens und des Mangans hervorgebracht. Die Farbentöne verdienen daher, besonders bei der Beurtheilung der chemischen Analysen, beachtet zu werden. Die neueste Analyse des Hypersthens von Labrador, von Damour (*Annal. des mines.* 4. *S. V.* 159. Hausmann Handb. 2 Aufl. 493) giebt folgende Bestandtheile:

Kieselsäure . . .	51,36
Thonerde . . .	0,37
Talkerde	21,31
Kalkerde	3,09
Eisenoxydul . . .	21,27
Manganoxydul . .	1,32
	98,72.

Als Formel erhält man ($\dot{F}e^3$, $\dot{M}g^3$, $\dot{M}n^3$, $\dot{C}a^3$) ($\dddot{S}i^2$ $\dddot{A}l^2$). Die rothe Farbe deutet gewifs auf Eisenoxyd, welches, da es in Braun geneigt ist, wohl durch eine Beimischung des violetten Manganoxydes dahin gestimmt seyn kann. Allein das Grau ist eben so wahrscheinlich ein gleichzeitiger Eindruck der Farbentöne von Grün und Violet, nämlich von Eisenoxyd und Manganoxyd, gerade so wie diese beiden Töne in künstlichen Glaserzeugnissen in kleinen Mengen oft einander zu einem scheinbar völlig ungefärbten Totaleindruck neutralisiren.

Dafs die Oxydtöne vorzüglich in der Richtung der Axe, die Oxydultöne senkrecht auf derselben polarisirt erscheinen, verdient zwar ebenfalls beachtet zu werden, als eine Erscheinung, die auch an manchen andern Mineralspecies sich wieder findet, theils direkt theils umgekehrt, zum Beispiel an den Chloriten, manchem Turmalin, Quarz u. s. w., aber die dahin gehörigen Beobachtungen sind noch lange nicht hinlänglich durchgeführt, um jetzt schon eine ausführlichere Beleuchtung zu erlauben.

IX. Ueber die Höhe der Menisken, welche die Oberfläche des Quecksilbers in Glasgefäfsen darbietet; von Hrn. T. P. Danger.

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIV. p.* 501.)

Personen, welche sich häufig des Barometers bedienen oder Probegläser und graduirte Röhren zur Bestimmung des Vo-

lums von Flüssigkeiten und Gasen gebrauchen, werden wissen, wie unsicher das Resultat der Beobachtung blofs durch die Krümmung werden kann, welche die Flüssigkeiten besonders in der Nähe der Wandung des Gefäfses annehmen.

Wäre diese Krümmung, dieser Meniskus, ein Stück einer Kugelfläche, so würde sich der Werth desselben durch Rechnung sicher finden lassen; aber die Berechnung der Menisken nach dieser Hypothese entfernt sich zu sehr von den Angaben der Erfahrung, als dafs man davon Gebrauch machen könnte. Indefs ist der Werth des Meniskus von höchster Wichtigkeit für die experimentellen Wissenschaften, denn mit Schärfe festgesetzt, verleiht derselbe den Untersuchungen eine Genauigkeit, die der der Waage vergleichbar ist; allein um dahin zu gelangen, sind gewisse Bedingungen nothwendig, unter welchen die, Instrumente von zuverlässiger Graduirung zu haben, die erste ist.

Eben zu dem Zweck, die Graduirung der getheilten Glas-Instrumente zu vervollkommnen, habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, um die Höhe des Meniskus der Quecksilberfläche in Glasgefäfsen direkt zu bestimmen.

Wenn man in eine aufrecht gehaltene und zum Theil mit Quecksilber gefüllte Glasröhre einen sehr genau schliefsenden Stempel schiebt, so bestimmt die Basis desselben die Höhe des flüssigen Cylinders und die in Contact stehenden Flächen bilden eine Ebene, die man durch einen kreisrunden Strich, auf der Röhre selbst, leicht bezeichnen kann. Zieht man den Stempel in die Höhe, so nimmt die Oberfläche des Meniskus sogleich die Form einer sphäroidalen Kuppe an; die Mitte hebt sich über den kreisrunden Strich, während die Punkte der Berührung des Quecksilbers mit dem Glase unter denselben sinken. Daraus denn die Idee, die Menisken zwischen zwei Ebenen zu begreifen, von denen die eine den Scheitel der Curve tangirt und die andere durch die Berührungspunkte des Glases und Quecksilbers geht. Die Lage jeder dieser Ebenen läfst sich unmittelbar beobachten, aber keine derselben mifst die wahre Höhe des flüssigen Cylinders, weil diese Höhe bestimmt

wird durch die intermediäre Ebene, welche wir auf der Röhre durch den ringförmigen Strich angegeben haben.

Bei einem Meniskus hat man also drei Ebenen zu betrachten. Zwei derselben begränzen ihn, die eine tangirend am Scheitel, die andere unten an der Contactfläche; und was die dritte betrifft, die Niveau-Ebene (*plan d'affleurement*), so theilt sie den Meniskus in zwei ungleiche Theile, mifst aber genau die Höhe des flüssigen Cylinders, d. h. die Lage, welche von den Theilstrichen genau graduirter Instrumente angegeben seyn mufs.

Die Anwendung cylindrischer Röhren und darin passender Stempel mit vollkommen ebenen Grundflächen hat in der Praxis mehre Unbequemlichkeiten, die ich vermeiden mufste. Drückt man aber eine Glasplatte auf die abgeschliffenen Ränder einer Röhre voll Quecksilber, so dafs der Ueberschufs des letzteren abläuft, so bilden die Glasplatte, das Quecksilber und die Röhrenwand eine gemeinschaftliche Coïncidenz-Ebene, die Niveau-Ebene. Hebt man die Platte ab, ohne Quecksilber zu verschütten, so nimmt dieses sogleich die Form einer sphäroïdalen Kuppe an, deren Scheitel über, und deren Berührungspunkte am Glase unter der Niveau-Ebene liegen. Der Vorgang ist derselbe wie bei Anwendung eines Stempels, so dafs in beiden Fällen die respectiven Abstände der verschiedenen Ebenen des Meniskus absolut gleich sind für Röhren von gleichem Durchmesser und bei gleicher Temperatur.

Nachdem dieses wohl festgestellt war, konnte ich die Glasplatte statt des Stempels nehmen, ohne die Werthe meiner Resultate zu ändern.

Ich bediente mich einer Reihe vollkommen cylindrischer Gefäfse, deren Durchmesser je um einen Millimeter verschieden waren, und deren Ränder sorgfältig winkelrecht gegen die Axe des Cylinders abgeschliffen waren. Von seiner Mündung an bis zur Basis war jeder auf seiner Aufsenfläche mit acht geraden, unter sich und mit der Axe parallelen und gleichabständigen Strichen versehen; sie theilten folglich die Cylinderfläche in acht gleiche Theile. Diese

Linien sind nothwendig, um die Höhe jeder Ebene genauer zu bestimmen, indem man die Beobachtungen an acht verschiedenen Stellen macht. Ohne diese Vorsicht ist es schwierig, genau vergleichbare Zahlen zu erhalten. Den Querschnitt jedes Gefäfses in einer horizontalen Ebene zu befestigen, die letzten Contactpunkte zwischen dem Quecksilber und dem Glase immer eine kreisrunde Linie von grofser Schärfe bilden zu lassen, die Schwankungen des Systems zu verhindern, die Gleichheit der Temperatur während der Dauer der Versuche zu erhalten u. s. w. sind bei Anstellung mikrometrischer Messungen so grofse Schwierigkeiten, dafs es dringend ist, keine der Bürgschaften zu vernachlässigen, die den Erfolg zu sichern vermögen.

Jede Zahl wurde mehrmals geprüft und jedes Mal durch acht Beobachtungen, in den acht Richtungen, die durch die auf der Röhrenwand gezogenen Graden angegeben waren. Ungeachtet dieser grofsen Zahl von Beobachtungen gingen die äufsersten Unterschiede nie über $0^{mm},02$. Diese äufsersten Unterschiede, die hauptsächlich auf die Contact-Ebene fallen, rühren von der Adhärenz des Quecksilbers zur Glaswand her, einer Adhärenz, vermöge welcher das Quecksilber der Wirkung einer schwachen Kraft nicht nachgiebt, wenigstens wenn man sie nicht durch Erzitterungen, mittelst eines über gewisse Theile des Systems geführten Violinbogens, unterstützt. Man kann also die in der Tafel angegebenen Zahlen als Ausdruck der Wahrheit ansehen. Die Fehler, welche ich etwa beging, bleiben weit unter den für die Anwendung nützlichen Decimalen.

Um die Höhe der Menisken zu messen, bediente ich mich eines Fernrohrs und einer Mikrometerschraube mit einem Zeiger, dessen Ende einen getheilten Kreis durchläuft, der für jede Abtheilung 0,00285 Millimeter angiebt. Alle meine Beobachtungen, wurden bei 15° C. Temperatur angestellt.

Innerer Durchmesser der Röhren.	Pfeil des über	unter	Ganze Höhe des Meniskus.
	der Niveau-Ebene liegenden Theils vom Meniskus.		
mm.	mm.	mm.	mm.
1	0,178	0,143	0,321
2	0,310	0,261	0,571
3	0,410	0,369	0,779
4	0,486	0,467	0,953
5	0,544	0,558	1,102
6	0,584	0,643	1,218
7	0,610	0,710	1,320
8	0,630	0,782	1,412
9	0,639	0,844	1,483
10	0,643	0,900	1,543
11	0,643	0,946	1,589
12	0,637	0,988	1,625
13	0,627	1,024	1,651
14	0,610	1,056	1,666
15	0,591	1,086	1,677
16	0,570	1,110	1,680
17	0,550	1,134	1,684
18	0,530	1,157	1,687
19	0,511	1,177	1,688
20	0,495	1,190	1,685
21	0,469	1,207	1,676
22	0,455	1,224	1,679
23	0,450	1,237	1,687
24	0,436	1,252	1,688
25	0,421	1,264	1,685
26	0,408	1,278	1,686
27	0,394	1,290	1,684
28	0,380	1,302	1,682
29	0,366	1,314	1,680
30	0,355	1,325	1,670
31	0,343	1,335	1,678
32	0,330	1,349	1,679
33	0,320	1,356	1,676
34	0,308	1,367	1,675
35	0,297	1,375	1,676
36	0,287	1,384	1,671
37	0,276	1,385	1,661
38	0,265	1,400	1,665
39	0,256	1,407	1,663
40	0,248	1,415	1,663
41	0,240	1,422	1,662
42	0,230	1,430	1,660
43	0,221	1,436	1,657
44	0,215	1,444	1,659
45	0,208	1,450	1,658
46	0,202	1,457	1,659

Innerer Durchmesser für Röhren.	Pfeil des über	unter der Niveau-Ebene liegenden Theils vom Meniskus.	Ganze Höhe des Meniskus.
mm.	mm.	mm.	mm.
47	0,197	1,462	1,659
48	0,193	1,469	1,662
49	0,190	1,476	1,666
50	0,187	1,480	1,667
51	0,184	1,488	1,672
52	0,180	1,495	1,675
53	0,180	1,500	1,680
54	0,180	1,505	1,685
55	0,180	1,511	1,691
56	0,180	1,519	1,699
57	0,179	1,523	1,702
58	0,179	1,528	1,707
59	0,179	1,534	1,713
60	0,178	1,540	1,718

X. *Ueber die Kenntnifs der alten Aegypter vom Magnetismus.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Duteil an Hrn. Alexander von Humboldt.)

Paris den 3. Febr. 1849.

Als ich die verschiedenen Gegenstände des meiner Obhut anvertrauten Aegyptischen Museums im Louvre inventarisirte und die *mystischen Augen*, Symbole des sehenden und hörenden Gottes, mineralogisch ordnete, gelang es mir, mit Hülfe des Hrn. Saemann, dreizehn solcher aus einer eisenhaltigen Substanz verfertigten Augen aufzufinden, unter welchen fünf noch eine magnetische Polarität besitzen.

Die mineralogischen Charaktere dieser fünf mystischen Augen sind folgende:

No. des Katalogs.	Farbe.	Dichtigkeit.	Muthmafsliche Natur des Eisens.	Magnetischer Zustand.
111	Gleichförmiges Braun	3,82	Eisenglanz	Stark
88	do. do.	3,82	do.	Mäfsig
93	Gefleckte Braun	3,77	do.	Mäfsig
70	Schwarz	4,38	Oxydulirt	Schwach
75	Sehr schwarz, metallisch-glänzend	4,98	do.	Schwach

Horizontal gelegt richten alle diese mystischen Augen den Vordertheil gen Norden, dabei mehr oder weniger gegen den Sperberbart geneigt. Allein in eine verticale Ebene gebracht, wie man es übrigens am Gehäuse (*Bari*) des Sarges vom Pétémenon sieht (*Cailliaud voyage à Méroë, Atlas planche* 68), und aufgehängt an einem Coconfaden, dreht sich der Winkel des mystischen Auges gegen die Region des magnetischen Nordens, mehr oder weniger davon abweichend, wie folgt:

No.	Geogr. Nord.	
111	25°	O.
88	75	W.
93	30	O.
70	5	O.
75	10	W.

Die Richtungen der beiden ersten, No. 111 und 88, sind instabil und zweifelhaft, was davon herrührt, dafs die magnetische Linie darin fast transversal gegen den Stein ist, während sie bei den drei übrigen, deren Lage fest und sicher ist, im Sinne der Seiten liegt. Der Arbeiter, welcher No. 111 und 88 schliff, mufste also wohl bei der Prüfung wahrgenommen haben, dafs diese mystischen Augen für die magnetische Richtung unanwendbar waren, und in der That hat er sie nicht vollendet, denn diese beiden Augen haben nicht ihren durchbohrten Ring (*belière*) und sie mufsten deshalb unter die Ausschufs-Amulete versetzt werden.

In meinem Bericht an die Akademie der Wissenschaften habe ich geglaubt den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs wenn auch die alten Aegypter nicht die Magnetnadel kannten, sie doch wenigstens Kenntnifs von der Richtung der Magnetpole hatten, und dafs ihre Priester diese Kenntnifs benutzten, um Amulete in Form von mystischen Augen zu verfertigen, die in beweglicher Lage (*dans leur position naturelle*) dem Einflufs des Erdmagnetismus ausgesetzt, ihre Ebene in die Süd-Nord-Linie stellten und somit die Seite, auf welcher das mystische Auge gravirt war, immer gen Osten richteten, d. h. nach der Region des astrologischen Paradieses.

Ich wage in Betreff des Ursprungs der Bussole noch die Muthmafsung hinzuzufügen, dafs derselbe bis in die Zeiten der Kreuzzüge zurückzugehen scheint, und da die *Lilie*, welche wir auf der Stirn der Sphinx wiederfinden, und welche nichts anders ist als eine Lotusknospe mit zwei aufbrechenden Blumenblättern, aus der Regierung Ludwig des Jüngern herstammt, so könnte die Einführung der Bussole in den Occident sich wohl von derselben Zeit herschreiben [1]).

1) Ludwig VII, des Jüngeren, Kreuzzug fällt ins Jahr 1147; sonst ist das älteste Document, welches im christlichen Europa vom Gebrauch der Magnetnadel, freilich als von einem ganz bekannten Gegenstande, redet, das politisch-satyrische Gedicht „*La Bible*“ des Guyot de Provins von 1190 (Humboldt, Kosmus, II. 294 und J. Klaproth, *Lettre à M. le Baron A. de Humboldt sur l'Invention de la Boussole p.* 40.) (P.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1849. ANNALEN №. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVI.

I. *Ueber die unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern; von Heinrich Rose.*

Man hat, aber doch erst seit einigen Jahren, den unorganischen Bestandtheilen in den vegetabilischen und animalischen Substanzen mehr Aufmerksamkeit als früher geschenkt, und besonders durch Liebigs Bemühungen angeregt, die Asche der organischen Körper vielfältig untersucht. Diese Untersuchungen hatten aber vorzüglich nur einen technischen Zweck. Man sah bald ein, daſs da die Pflanzen die unorganischen Bestandtheile, ohne welche sie nicht bestehen können, aus dem Boden ziehen, es von der gröſsten Wichtigkeit sey, diese Bestandtheile mit Genauigkeit zu bestimmen, um beurtheilen zu können, ob der Boden sie zu liefern im Stande sey, und um widrigenfalls sie demselben durch einen passenden Dünger zuzuführen.

Bis jetzt ist durch fast alle Untersuchungen dieser Art nur das relative Verhältniſs der unorganischen Bestandtheile in der Asche bestimmt worden. Bisweilen hat man freilich durch mikroskopische Untersuchungen die Gegenwart gewisser unorganischer Bestandtheile, namentlich die von Salzen, nachgewiesen, aber fast nie hat man sich ernstlich mit der doch ziemlich nahe liegenden Frage beschäftigt: auf welche Weise sind die unorganischen Substanzen mit den organischen verbunden? Ob sie Verbindungen untereinander ähnlicher Art bilden, wie sie sich in unseren Laboratorien künstlich darstellen lassen, oder ob eigenthümliche, nur im lebenden organischen Körper existirende, durch den wechselseitigen Einfluſs der unorganischen Materien auf die organischen entstehen, sind Fragen, die namentlich für die

Physiologie der Pflanzen und Thiere von hoher Bedeutung sein müssen, und die noch nicht genau erörtert worden sind.

Nur in sehr wenigen Fällen hat man Untersuchungen dieser Art anzustellen versucht. Man hat sich z. B. bemüht, nachzuweisen, auf welche Weise das Eisen mit den übrigen Bestandtheilen des Bluts verbunden ist. Aber diese, so wie einige andere Versuche ähnlicher Art, stehen ganz vereinzelt da; nie wenigstens hat man zu erforschen gesucht, auf welche Weise die unorganischen Bestandtheile, die dem vegetabilischen und dem animalischen Körper durch den Boden und durch die Nahrungsmittel zugeführt werden, sich in demselben verändern.

Vor einiger Zeit suchte ich nachzuweisen, dafs wenn man einen organischen Körper vegetabilischen oder animalischen Ursprungs beim Ausschlufs der Luft durch ein nicht zu starkes Erhitzen verkohlt, die unorganischen Bestandtheile sich zwar zum Theil durch die gewöhnlichen Auflösungsmittel der unorganischen Salze, Wasser und Chlorwasserstoffsäure, ausziehen lassen, dafs aber ein Theil und zwar oft der gröfste Theil in der Kohle einiger organischen Substanzen in einem Zustand enthalten sey, dafs er sich der Auflösung in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure gänzlich entzieht und nur durchs Verbrennen der Kohle in Sauerstoffgas oder in der atmosphärischen Luft dargestellt werden kann [1]). Offenbar ist dieser Theil der unorganischen Substanzen nicht so, wie man ihn nach der Verbrennung erhält, in der organischen Substanz und auch nicht in der Kohle derselben enthalten gewesen, sondern er ist erst durch Oxydation gebildet worden. Ich habe ferner mehrere Versuche beschrieben, welche zeigen, dafs nicht die Gegenwart und die Beschaffenheit der Kohle die Ursachen sein können, um eine etwaige Unauflöslichkeit der unorganischen Substanzen, wären sie im organischen Körper so fertig gebildet, wie wir sie in der Asche finden, in den Auflösungsmitteln zu bedingen.

Diese Bemerkungen, die ich in ihrer Unvollkommenheit

1) Pogg. Ann. Bd. 70. S. 449,

und durch wenige Beweise unterstützt, bekannt machte, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen, wie es mir schien, nicht unwichtigen Gegenstand zu leiten, haben keine Beachtung gefunden. Ich habe aber nach der Zeit mich noch ferner mit diesen Untersuchungen beschäftigt, und mehrere junge Chemiker veranlafst in meinem Laboratorium in verschiedenen organischen Substanzen die unorganischen Bestandtheile von dem Gesichtspunkt aus zu bestimmen, dafs die von ihnen, welche im organischen Körper schon fertig gebildet enthalten sind, von denen getrennt werden, die in einem nicht oder minder oxydirten Zustande in demselben vorhanden seyn müssen.

Diese Untersuchungen haben vollkommen das bestätigt, was sich beim Nachdenken über diesen Gegenstand von selbst ergeben hatte. Ich kann wohl behaupten, dafs bei keiner meiner chemischen Untersuchungen das Experiment so vollständig die Hypothesen, die ich mir vor dem Beginn der Arbeit machte, bewahrheitet hat, wie bei dieser.

Wenn man den ganzen Procefs, wie die Pflanzen und die Thiere die erhaltenen unorganischen Substanzen assimiliren, näher verfolgt, so scheint sich zu ergeben, dafs diefs bei beiden auf eine ganz entgegengesetzte Art und Weise geschieht. Es sey mir erlaubt diefs näher zu erörtern.

Die unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen.

Die Pflanzen erhalten die unorganischen Bestandtheile durch die Wurzel, welche sie dem Boden, auf dem sie wachsen, entnimmt. Dieser enthält dieselben entweder schon unter seinen Bestandtheilen, oder sie werden ihm durch einen geeigneten Dünger zugeführt. In beiden Fällen sind diese unorganischen Bestandtheile im möglichst oxydirten Zustande. Enthält sie der Dünger noch nicht in diesem Zustande, so ist er als Dünger nicht ganz passend, und wird es erst, wenn er längere Zeit der Luft ausgesetzt worden ist.

Man kann wohl annehmen, dafs die unorganischen Bestandtheile im möglichst aufgelösten Zustande von der Wurzel

aufgenommen, in die Gefäfse des Stengels und des Stammes empor steigen. Wahrscheinlich werden die im Wasser unlöslichen Salze mit Hülfe der Kohlensäure aufgelöst.

Während des Wachsthums der Pflanze findet in derselben ein Desoxydationsprocefs statt; die grünen Theile entwickeln durch den Einflufs des Sonnenlichts bekanntlich Sauerstoffgas. Wenn sie auch nur die Kohlensäure der Luft zersetzen, so assimiliren sie doch den Kohlenstoff derselben, wodurch nach und nach die Masse desselben gegen die des Sauerstoffs in der Pflanze bedeutender wird. An diesem Desoxydationsprocefs nehmen alle Theile der Pflanze Antheil, welche mit den grünen Theilen derselben in Berührung stehen, so lange dieselbe im Zustand des Wachsens ist und die grünen Theile ihre grüne Farbe noch nicht verloren haben. Wenn wir nun finden, dafs in den Pflanzen ein Theil der durch die Wurzel aufgenommenen unorganischen Bestandtheile in einem desoxydirten Zustande enthalten ist, in welchem er wenigstens nach der Verkohlung der Pflanze in den gewöhnlichen Auflösungsmitteln der unorganischen Salze, dem Wasser und der Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist, und dafs dieser Theil sich erst durch Oxydation wieder in ähnliche Salze verwandelt, wie sie von der Wurzel aus dem Boden aufgenommen sind, so ist zu vermuthen, dafs die Menge der desoxydirten unorganischen Bestandtheile in denjenigen Theilen der Pflanze gering seyn mufs, die in näherer Berührung mit dem Boden stehen, in denen also die Desoxydation der Pflanzentheile, und also auch die der unorganischen Salze in denselben, erst angefangen hat. Jene Menge mufs aber um so gröfser in den Theilen der Pflanze seyn, deren Entstehung die längste Zeit erfordert hat, und nach deren Bildung viele, die jährigen Pflanzen gänzlich, absterben. Das Verhältnifs also der nicht desoxydirten zu den desoxydirten unorganischen Bestandtheilen in den Pflanzen mufs also sehr verschieden seyn in dem Kraute und in dem Saamen.

Diese Vermuthung ist durch das Experiment auf das vollständigste bewahrheitet worden.

Herr Weber hat über die unorganischen Bestandtheile in den Erbsen und dem Erbsenstroh eine vergleichende Untersuchung angestellt, die in den angehängten Beilagen ausführlicher beschrieben ist [1]). Beide wurden beim Ausschlufs der Luft bei einer so mäfsigen Temperatur verkohlt, dafs das Wasser, mit welchem die verkohlte Masse behandelt wurde, sich nicht gelb oder braun färbte, sondern ganz ungefärbt blieb. Es wurden von der verkohlten Masse der Erbsen durch das Wasser viel Chlorkalium und phosphorsaures Kali, etwas Chlornatrium, und schwefelsaures Kali, und viel kohlensaures Kali aufgelöst, welches letztere in den unverkohlten Erbsen als ein Kalisalz mit einer organischen Säure enthalten gewesen seyn mufs. — Von der verkohlten Masse des Erbsenstrohs löste Wasser eine noch ungleich bedeutendere Menge von kohlensaurem Kali auf, dahingegen kleinere Mengen von Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaurem Kali, kieselsaurem Kali und schwefelsaurer Kalkerde.

Als die mit Wasser erschöpften verkohlten Massen darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurden, löste dieselbe aus den verkohlten Erbsen phosphorsaure Salze von Kali, Natron, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd, hingegen gar keine kohlensauren Erdsalze auf. Aus dem verkohlten Erbsenstroh hingegen wurde durch jene Säure eine grofse Menge von kohlensaurer Kalkerde, eine geringere Menge von kohlensaurer Magnesia, und phosphorsaure Verbindungen von Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd, aber nicht von Kali und Natron ausgezogen.

Die durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpfte Kohle wurde beim Zutritt der Luft verbrannt. Die Kohle der Erbsen hinterliefs phosphorsaure Salze von Kali, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd; die Kohle des Erbsenstrohs phosphorsaure Verbindungen von Magnesia, Kalkerde und Eisenoxyd, aber nicht von Kali, dagegen noch eine bedeutende Menge von Kieselsäure.

Vergleicht man die Mengen der bei diesen verschiede-

1) Siehe Beilagen I und II.

nen Operationen erhaltenen unorganischen Stoffe in den Erbsen und dem Erbsenstroh, so ergeben sich folgende Resultate: Es wurden erhalten aus 100 Grm. Erbsen und aus 100 Grm. Erbsenstroh

	Erbsen.	Erbsenstroh.
im wässrigen Auszuge	0,380 Grm.	1,417 Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	0,356 -	3,458 -
durch Verbrennung der Kohle	0,909 -	0,375 -

Wasser und Chlorwasserstoffsäure lösten also aus dem verkohlten Erbsenstroh sehr bedeutende Mengen von unorganischen Bestandtheilen, aus den Erbsen aber, eine sechs bis sieben Mal kleinere Menge davon auf. Durch die Verbrennung der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle hatten sich aber bei den Erbsen bei weitem mehr feuerbeständige Salze gebildet als bei dem Erbsenstroh.

Das Verhältnifs im letzteren Falle ist aber noch weit auffallender, als es auf den ersten Blick den Anschein hat. Denn die Asche der erschöpften Kohle des Erbsenstrohs enthält mehr als die Hälfte ihres Gewichts an Kieselsäure, welche schon als solche im oxydirten Zustand in der lebenden Pflanze existirte, und nur durch ihre Unauflöslichkeit in den Auflösungsmitteln erst nach Verbrennung der Kohle erhalten werden konnte. Berücksichtigt man diesen Umstand, so giebt die erschöpfte Kohle der Erbsen fünfmal mehr feuerbeständige Salze als die des Erbsenstrohs.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der von Herrn Weber angestellten Analyse der unorganischen Bestandtheile im Raps und im Rapsstroh erhalten [1]).

Die Mengen der unorganischen Bestandtheile waren in 100 Grm. des Raps und in 100 Grm. des Rapsstrohs:

	Raps.	Rapsstroh.
im wässrigen Auszuge	0,230 Grm.	1,556 Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	0,884 -	1,805 -
durch Verbrennung der Kohle	1,364 -	0,570 -

Aber auch hier ist das Verhältnifs noch auffallender, als es zuerst erscheinen mufs, weil in der Asche, der durch

1) Siehe Beilagen III und IV.

Auflösungsmittel erschöpften Kohle des Rapsstrohs, ähnlich wie bei der des Erbsenstrohs, fast die Hälfte der Bestandtheile aus Kieselsäure besteht.

Die durch Verbrennung der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle erhaltenen Salze konnten, wie diefs schon oben erwähnt worden, als solche nicht in der Pflanze und in dem Saamen und selbst nicht in der verkohlten Masse derselben existiren, sondern mufsten sich erst durch die Oxydation erzeugt haben. Es drängt sich nun zuerst die Frage auf, in welchen Verbindungen waren die desoxydirten unorganischen Bestandtheile in der Pflanze enthalten, und welche bildeten sie in der verkohlten Masse derselben? Hierüber fehlen uns noch alle Aufklärungen und man kann diese Frage höchstens nur mit Hypothesen beantworten, die erst durch fernere Untersuchungen bewahrheitet werden müssen. Aber jedenfalls eröffnet sich hier ein weites Feld für interessante Untersuchungen, die zu wichtigen Resultaten führen, und durch welche in gleicher Weise die wissenschaftliche Chemie und die Physiologie bedeutende Aufklärungen erhalten können.

Die mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpfte verkohlte Masse der Erbsen und des Raps giebt nach der Verbrennung eine grofse Menge von phosphorsauren Salzen, und zwar solche, die, wären sie als solche fertig gebildet in der verkohlten Pflanzensubstanz enthalten, sich im Wasser und der Chlorwasserstoffsäure hätten auflösen müssen. Diese verkohlte Masse enthält ferner noch nicht unbedeutende Mengen von Stickstoff. Wenn der Phosphor im nicht oxydirten Zustande vorhanden gewesen ist, so ist es am wahrscheinlichsten, dafs er mit Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzte Radicale, ähnlich dem Cyan oder Schwefelcyan, bildete, die mit den Metallen der in der Asche enthaltenen basischen Oxyde verbunden waren.

In dem Maafse also, als der Desoxydationsprocefs in der lebenden Pflanze fortschreitet, verwandeln sich wahrscheinlich die phosphorsauren Salze, welche durch die Wurzel dem Boden entnommen worden sind, in nicht oxydirte

Verbindungen, aus zusammengesetzten, jedenfalls Phosphor enthaltenden Radicalen mit Metallen der Alkalien und Erden bestehend. Diese müssen in der gröfsten Menge in den Pflanzentheilen enthalten seyn, die aus Stoffen gebildet sind, welche dem Desoxydationsprocefs am längsten ausgesetzt waren, und diefs sind offenbar die Saamen der Pflanzen, die am spätesten sich erzeugen, und mit deren Erzeugung das Leben sehr vieler Pflanzen gänzlich aufhört.

Die phosphorsauren Salze zersetzen sich also in den Pflanzen durch den Desoxydationsprocefs auf eine ähnliche Weise, wie die schwefelsauren Salze sich durch Desoxydation in Schwefelmetalle verwandeln. Noch passender vielleicht ist die Hinweisung, dafs aus schwefelsauren Salzen, bei Gegenwart von stickstoff- und kohlenhaltigen Körpern, durch einen Desoxydationsprocefs Schwefelcyanmetalle entstehen können, oder Verbindungen aus einem, aus drei Elementen Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radical mit Metallen.

Wenn man in den Saamen der Pflanzen jene Verbindungen von hypothetischen Radicalen mit Metallen annehmen will, so wäre zunächst wohl nach der Feststellung ihrer Eigenschaften zu untersuchen, in welcher Beziehung sie zu der grofsen Masse der organischen Substanz in dem Pflanzentheile stehen, in welchem sie enthalten sind. Aber da die Existenz jener Verbindungen selbst eine problematische ist, so wäre es unnütz, ferner noch in dieser Hinsicht Hypothesen aufzustellen, ehe man etwas Näheres von jenen Verbindungen weifs.

Es scheinen sich durch den Desoxydationsprocefs in den Pflanzen vorzugsweise die sogenannten Proteïnverbindungen zu bilden, und diese sind es, welche sich mit den Verbindungen der Phosphor enthaltenden Radicale mit Metallen zu vereinigen scheinen.

Eine Frage mufs hierbei noch aufgeworfen werden, wenn sie auch nicht genügend beantwortet werden kann. Wenn wirklich jene Verbindungen in gewissen Pflanzentheilen existiren, welche Veränderungen erleiden sie, wenn der Pflan-

zentheil beim Ausschlufs der Luft verkohlt wird, wenn also alle organische Substanz zerstört und der Zusammenhang in welchem sie vielleicht zu jenen Verbindungen stand aufgehoben wird. So lange wir nichts Gewisses von der Existenz dieser Verbindungen wissen, können wir auch nicht mit Sicherheit über die Veränderungen urtheilen, die sie durch erhöhte Temperatur erleiden. Es ist aber möglich, wenigstens nicht unwahrscheinlich, dafs sie sich auf ähnliche Weise bei erhöhter, aber nicht zu hoher Temperatur verhalten mögen, wie die Cyanmetalle, wenn diese durchs Erhitzen in Paracyanmetalle übergehen.

Wie dem aber auch nun sey, so ergiebt sich aus den Untersuchungen, dafs diese Verbindungen nach dem Verkohlen sowohl in Wasser als auch in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind. Aber diese Unlöslichkeit in den Auflösungsmitteln fand nicht immer schon vor der Verkohlung statt, denn viele organische Substanzen, die im unzerstörten nicht verkohlten Zustande im Wasser löslich sind, enthalten oft einen grofsen Theil ihrer unorganischen Bestandtheile im desoxydirten Zustande.

Es ist bekannt, dafs nur die meisten, aber nicht alle im Wasser unlöslichen unorganischen Salze in Chlorwasserstoffsäure löslich sind. Aber die in dieser Säure unlöslichen Salze finden sich gewifs nur höchst selten in den vegetabilischen und animalischen Substanzen. Am meisten sind in dieser Hinsicht metaphosphorsaure Salze zu berücksichtigen, die in der verkohlten Substanz enthalten seyn können, und deren Gegenwart wegen ihrer Unauflöslichkeit in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure sich erst nach Zerstörung der Kohle zeigen kann. Aber aus den Untersuchungen der unorganischen Bestandtheile in vegetabilischen und animalischen Substanzen, die in den Beilagen zu dieser Abhandlung beschrieben sind, ergiebt sich, dafs diese metaphosphorsauren Salze nur selten oder nie zugegen seyn können, da in den meisten Fällen aus der verkohlten Masse durch Wasser kohlensaures Alkali ausgezogen werden kann, das bekanntlich nicht neben metaphosphorsauren Salzen bei erhöhter Temperatur bestehen kann.

Es ist hier aber das merkwürdige Vorkommen der Kieselsäure in den Vegetabilien, namentlich in den Stengeln der Gräser und der Equisetaceen zu erwähnen [1]). Offenbar wird die Kieselsäure aus dem Boden als Silicat von den Pflanzen aufgenommen. Aus diesem Silicate wird sie aber abgeschieden, und diese abgeschiedene Kieselsäure bildet die Hauptmasse des Stengels bei mehreren Species von Equisetum und der Gräser. Sie ist natürlich als völlig oxydirte Kieselsäure in denselben enthalten; aber wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure findet man sie gröfstentheils in der durch Wasser und Säuren erschöpften Masse der verkohlten Substanz.

Wenn man daher die Mengen der unorganischen Substanzen vergleicht, welche Saamen und Stengel von Gräsern in den wässrigen und chlorwasserstoffsauren Auszügen der verkohlten Substanzen und beim Verbrennen der Kohle liefern, so findet man, dafs im Widerspruch mit dem oben Erörterten, die Kohle des Strohs bei weitem mehr feuerbeständige Substanzen giebt, als die des Saamens. Aber dieser Widerspruch ist nur ein scheinbarer, weil die nach dem Verbrennen der Kohle des Strohs erhaltenen Substanzen fast nur aus Kieselsäure bestehen.

Eine vergleichende Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Weizens und des Weizenstrohs, angestellt durch Herrn Weber, und die im Anhang ausführlich beschrieben ist, zeigt diefs unzweideutig [2]).

Wasser zog aus den verkohlten Weizenkörnern Chlornatrium und phosphorsaures Kali und Natron, aber keine kohlensauren Salze, aus. Aus dem verkohlten Weizenstroh aber Chlorkalium, Chlornatrium, etwas schwefelsaures Kali, keine phosphorsauren Salze, aber merkwürdiger Weise sehr viel Kieselsäure.

Chlorwasserstoffsäure löste darauf aus den verkohlten Weizenkörnern nur Verbindungen von Phosphorsäure mit

1) Siehe Beilage V.
2) Siehe Beilagen VI und VII.

Kali, Natron, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd auf. Aus dem verkohlten Stroh wurden Salze der Phosphorsäure mit Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd, sowie etwas Kieselsäure durch die Chlorwasserstoffsäure ausgezogen.

Die durch Auflösungsmittel erschöpfte Kohle der Weizenkörner gab beim Verbrennen Salze der Phosphorsäure mit Kali, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd, sowie etwas Kieselsäure. Die festen Bestandtheile, die nach dem Verbrennen der Kohle des Weizenstrohs zurückblieben, bestanden fast nur aus Kieselsäure, mit höchst geringen Mengen von phosphorsauren Verbindungen der Kalkerde, der Magnesia und des Eisenoxyds.

Vergleicht man die Mengen der bei den verschiedenen Operationen erhaltenen Bestandtheile, so erhält man folgende Uebersicht. Es wurden erhalten aus 100 Grm. Weizenkörner und aus 100 Grm. Weizenstroh:

	Weizenkörner.	Weizenstroh.
im wässrigen Auszuge	0,471 Grm.	1,216 Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	0,562 -	0,474 -
durch Verbrennung der Kohle	0,246 -	2,135 -

Von den 2,135 Grm. der feuerbeständigen Bestandtheile, welche die Kohle des Weizenstrohs gab, waren 2,022 Grm. Kieselsäure und nur 0,113 Grm. phosphorsaure Salze. Wenn man diefs berücksichtigt, so zeigt auch diese Untersuchung, dafs die Menge der sogenannten desoxydirten unorganischen Bestandtheile in den Weizenkörnern beträchtlicher ist, als die im Weizenstroh.

Es ist vielleicht zweckmäfsig, die organischen Substanzen, deren unorganische Bestandtheile in ihnen in einem völlig oxydirten und in einem desoxydirten Zustande enthalten sind, mit besonderen Namen zu bezeichnen.

Ich nenne daher die organischen Substanzen, deren unorganische Bestandtheile in einem ganz oxydirten Zustande sind, *teleoxydische Körper*. Man kann das Erbsenstroh und das Rapsstroh, sowie auch selbst das Weizenstroh teleoxydische Substanzen nennen, obgleich sie die-

sen Namen nicht so vollkommen verdienen, wie mehrere animalische Körper, von denen weiter unten die Rede seyn wird. Die organischen Substanzen aber, deren unorganische Bestandtheile theilweise in einem oxydirten, theilweise in einem desoxydirten Zustand enthalten sind, nenne ich *meroxydische Körper*. Erbsen, Raps und Weizen sind daher meroxydische Substanzen. Ganz *anoxydische Körper* habe ich weder bei der Untersuchung der vegetabilischen, noch bei der der animalischen Stoffe angetroffen. Es ist wahrscheinlich, dafs wenn man die Proteïnsubstanzen in den meroxydischen Körpern möglichst isolirt, sie vollkommen anoxydische Substanzen bilden würden, die nach der Verkohlung den Auflösungsmitteln keine auflösliche Salze abtreten, und diese erst durch eine vollständige Einäscherung erzeugen würden.

Die unorganischen Bestandtheile in den Thieren.

Die Thiere erhalten die unorganischen Bestandtheile, welche die verschiedenen Theile ihres Körpers enthalten, durch die Nahrung. Diese wird aber bei ihnen auf eine ganz andere Art assimilirt, als bei den Pflanzen. Während bei diesen im Allgemeinen ein Desoxydationsprocefs stattfindet, welchem auch die dem Boden entnommenen unorganischen Substanzen unterworfen werden, erleiden bei den Thieren die Nahrungsmittel durch den eingeathmeten Sauerstoff eine Oxydation. Sie werden erst in Blut verwandelt und dieses allen Theilen des Körpers zugeführt, wo Ergänzung stattfinden mufs. Durch die Oxydation der Nahrungsmittel, oder vielmehr der durch dieselben erzeugten Stoffe, wird die erhöhte Temperatur des thierischen Körpers hervorgebracht, und da diese eine ziemlich gleichförmige ist, so geschieht auch wohl die Oxydation eben so gleichförmig in den verschiedenen Theilen des Körpers.

An der Oxydation nehmen aber nicht blofs die Theile des Körpers Theil, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen, sondern auch unstreitig jene Verbindungen der hypothetischen phosphorhaltigen Ra-

dicale mit Metallen, welche die nicht fleischfressenden Thiere aus den meroxydischen Substanzen der vegetabilischen Nahrungsmittel erhalten. Der Theil von ihnen, der nicht zur Ergänzung des Körpers verwandt wird, wird oxydirt, und dasselbe geschieht auch mit den Theilen des Körpers, die ergänzt werden. Indem der Kohlenstoff dieser Verbindungen als Kohlensäure ausgeathmet, der Stickstoff in Ammoniak verwandelt wird, oxydirt sich der Phosphor zu Phosphorsäure, und die mit den Radicalen verbundenen Metalle zu Oxyden. Je länger die Stoffe der Oxydation ausgesetzt gewesen sind, um so vollständiger sind phosphorsaure Metalloxyde gebildet worden.

Aus dieser Schlufsfolgerung mufs sich ergeben, dafs der Stoff, der zuerst durch die Nahrungsmittel gebildet worden ist, das Blut, aus welchem die übrigen Theile des Körpers ergänzt werden, zwar schon vollständig oxydirte Salze enthalten kann, da er aus meroxydischen Körpern gebildet worden ist, aber noch viel von jenen Verbindungen der hypothetischen Radicale mit Metallen enthalten mufs. Etwas Aehnliches wird bei dem Fleische stattfinden, dessen Zusammensetzung den Bestandtheilen des Blutes zwar ähnlich ist, aber da es sich aus dem Blute bildete, wohl mehr oxydirte unorganische Salze und weniger der desoxydirten enthalten mufs, als das Blut. Wenn aber dann die Oxydation noch länger fortdauert, so müssen endlich die durch den eingeathmeten Sauerstoff vollkommen oxydirten unorganischen Bestandtheile, da sie im Körper keine Anwendung mehr finden, aus demselben entfernt werden. Und so sehen wir auch in der That, dafs die flüssigen und festen Excremente die unorganischen Bestandtheile in einem vollkommen oxydirten Zustande enthalten und ganz teleoxydische Körper sind.

Die Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile im Blute, im Fleische und in den Excrementen haben diese Vermuthungen auf das Vollständigste bestätigt.

Die unorganischen Bestandtheile im *Ochsenblute* sind von den Herren Weber und Merk untersucht worden [1]).

1) Siehe Beilage VIII.

In dem angewandten Blute hatte sich zwar durch Stehen der Blutkuchen von der Lymphe gesondert; beide wurden aber ohne sie von einander zu sondern gemeinschaftlich verkohlt.

Wasser zog aus der verkohlten Masse sehr viel Chlornatrium, sehr viel kohlensaures Kali und Natron, und nur Spuren von phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali.

Chlorwasserstoffsäure löste darauf noch eine nicht bedeutende Menge von phosphorsaurem Natron, Kali, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd auf.

Die durch Auflösungsmittel erschöpfte Kohle gab beim Verbrennen phosphorsaures Natron, Kali, Kalkerde und Magnesia, sowie viel Eisenoxyd und eine geringe Menge von Kieselsäure; auch zeigten sich Spuren von schwefelsauren Salzen.

Die relativen Mengen der durch die drei Operationen erhaltenen unorganischen Bestandtheile sind folgende:

im wässrigen Auszuge	3,920	Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	0,389	-
durch Verbrennung der Kohle	2,128	-

Man ersieht hieraus, dafs in dem Blute die Menge der oxydirten Salze sehr bedeutend ist. Es sind diefs aber meistentheils im Wasser lösliche Salze, und unter diesen ist Chlornatrium, das wir doch nicht zu den oxydirten Salzen rechnen können, der Hauptbestandtheil, der weit mehr als die Hälfte von der Menge dieser Salze ausmacht. Berücksichtigt man diefs, so ist die Quantität der unorganischen Bestandtheile, die durch Verbrennung der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle entsteht, bedeutender, als die der im Blute enthaltenen Salze. Das Blut ist also ein meroxydischer Körper.

Das *Fleisch* (Pferdefleisch) ist hinsichtlich seiner unorganischen Bestandtheile durch Herrn Weber untersucht worden [1]).

Wasser löste aus dem verkohlten Fleische nur geringe Mengen von Chlormetallen, und von schwefelsaurem Kali,

1) Siehe Beilage IX.

dahingegen grofse Mengen von phosphorsauren Alkalien, aber kein kohlensaures Alkali auf.

Chlorwasserstoffsäure löste darauf aus der Masse nicht unbedeutende Mengen von phosphorsauren Salzen auf.

Die zurückbleibende Kohle gab eine Asche, die ebenfalls aus phosphorsauren Salzen bestand.

Die relativen Mengen der durch die Untersuchung erhaltenen unorganischen Bestandtheile waren folgende:

im wässrigen Auszuge	3,090	Grm.
im chlorwasserstoffsauren	1,262	-
durch Verbrennung der Kohle	2,866	-

Das Fleisch ist also wie das Blut ein meroxydischer Körper. Dem Anscheine nach enthält das Blut verhältnifsmäfsig eine gröfsere Menge von teleoxydischer Substanz, als das Fleisch. Der wässrige Auszug aber des verkohlten Bluts enthält nahe an 60 Proc. Chlornatrium, während im wässrigen Auszuge des verkohlten Fleisches nur sehr geringe Mengen von alkalischen Chlormetallen sich zeigten. Nimmt man hierauf Rücksicht, so ist die Menge der anoxydischen Substanz im Blut bedeutender, als im Fleische und die der teleoxydischen im Blute geringer als im Fleische.

Die unorganischen Bestandtheile in den *flüssigen* und den *festen Excrementen* sind von Herrn Fleitmann untersucht worden [1]).

Es ist bekannt, wie ausserordentlich bedeutend die Menge der Salze im Harne ist. Sie sind in demselben im vollkommen oxydirten Zustand enthalten. Dampft man den Harn ab, und verkohlt den trocknen Rückstand beim Ausschlufs der Luft, so zieht Wasser fast die ganze Menge der Salze aus. Behandelt man darauf die mit Wasser erschöpfte Kohle mit Chlorwasserstoffsäure, so wird noch eine nicht sehr bedeutende Menge von phosphorsauren Salzen aufgelöst, welche sich durch das Eindampfen des Harns schon zum Theil abgeschieden hatten.

Die durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure ausgelaugte Kohle gab beim Verbrennen eine so geringe Menge von

1) Siehe Beilagen X und XI.

Asche, dafs man Ursach hat anzunehmen, die auf diese Weise erhaltenen unorganischen Bestandtheile wären auch schon im oxydirten Zustand im Harne enthalten gewesen, und hätten sich nur bei Auslaugung der Kohle der Einwirkung der Auflösungsmittel entzogen. Ein Hauptbestandtheil dieser unorganischen Substanzen war übrigens Kieselsäure, welche sich schon beim Abdampfen des Harns und beim Erhitzen des trocknen Rückstand ausgeschieden haben mufste, und dadurch unlöslich in Chlorwasserstoffsäure wurde. — Man kann daher den Harn zu den vollkommen teleoxydischen Substanzen zählen.

Die Mengen der unorganischen Bestandtheile, die bei diesen Operationen erhalten wurden, waren folgende:

im wässrigen Auszuge	54,148	Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	5,085	-
durch Verbrennung der Kohle	0,352	-

Aus der verkohlten Masse der Faeces zog Wasser etwas Chlornatrium und Chlorkalium, ziemlich viel kohlensaures und phosphorsaures, aber weniger schwefelsaures Kali aus, sowie eine sehr bedeutende Menge von freiem Kali.

Sehr bedeutend war hingegen die Menge der unorganischen Bestandtheile, welche Chlorwasserstoffsäure auflöste. Sie bestanden aus vieler phosphorsaurer Kalkerde und Magnesia, aus phosphorsaurem Kali und Natron, aus sehr wenig schwefelsaurer und kieselsaurer Kalkerde und sehr wenigem Eisenoxyd.

Die erschöpfte Kohle gab zwar bei der Verbrennung eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von feuerbeständigen Bestandtheilen, deren Hauptbestandtheil indessen sandartige Kieselsäure war. Ausserdem enthielten sie auch ziemlich viel phosphorsaure Kalkerde und Magnesia, wenig phosphorsaures Kali und Natron, Eisenoxyd und Kieselsäure.

Die relativen Mengen in den verschiedenen Auszügen und in der Kohle waren folgende:

im wässrigen Auszuge	1,933	Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	6,493	-
durch Verbrennung der Kohle	1,996	-

Zieht

Zieht man aber von letzterer Zahl die Menge der Kieselsäure und des Sandes ab, so erhält man nur etwas mehr als 1 Grm. und man kann die festen Excremente wohl zu den teleoxydischen Substanzen rechnen.

Während die im Wasser auflöslichen, unorganischen oxydirten Bestandtheile gröfstentheils durch den Harn abgesondert werden, gehen die im Wasser unlöslichen als Faeces ab. Je normaler die Verdauung im Körper vor sich geht, je weniger derselbe überflüssige Nahrungsmittel zu sich nimmt, um so geringer mufs die Menge der nicht völlig oxydirten Bestandtheile der Faeces seyn und um desto mehr sind sie teleoxydische Substanzen. Man wird daher vielleicht künftig durch die chemische Untersuchung der Faeces einen Schlufs auf einen richtigen oder fehlerhaften Gang der Verdauung machen können. — Dafs übrigens in den flüssigen und festen Excrementen die unorganischen Bestandtheile, namentlich die phosphorsauren Salze im oxydirten Zustand enthalten sind, ist wohl der Hauptgrund ihrer Anwendung als Dünger, der um so zweckmässiger seyn mufs, je mehr er aus teleoxydischen Körpern besteht.

Indem die unorganischen Substanzen aus den animalischen Körpern als Dünger den Pflanzen zugeführt werden, beginnt der Kreislauf, in welchem dieselben zuerst desoxydirt und dann wieder oxydirt werden, von Neuem.

Es ist interessant, nach der beschriebenen Methode andere Theile des thierischen Körpers zu untersuchen.

Was die *Knochen* betrifft, so ist es bekannt, dafs man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure alle unorganische Bestandtheile aus ihnen ausziehen kann, so dafs der Knorpel rein zurückbleibt. Auch wenn sie beim Ausschlufs der Luft geglüht worden sind, so löst Chlorwasserstoffsäure die unorganischen Salze auf, und hinterläfst reine Kohle. Man weifs, dafs man das sogenannte Beinschwarz auf diese Weise zersetzen kann.

Die Knochen enthalten also wie die flüssigen und festen Excremente die grofse Masse der unorganischen Salze im völlig oxydirten Zustande, und gehören vollkommen zu

den teleoxydischen Substanzen. Diefs erklärt die Thatsache, dafs die gemahlenen Knochen eins der vortrefflichsten Düngungsmittel sind.

Die *Galle* (Ochsengalle) ist durch Herrn Weidenbusch [1]) auf eine ähnliche Weise untersucht. Auch hier ist das überraschende Resultat gefunden worden, dafs die unorganischen Bestandtheile fast vollständig, wie in den Excrementen, im oxydirten Zustande vorhanden sind und dafs daher die Galle eine teleoxydische Substanz ist.

Der allergröfste Theil der unorganischen Bestandtheile von der verkohlten Masse der Galle wird vom Wasser ausgezogen. Dasselbe löst besonders Natronsalze der Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, sowie Chlornatrium auf; die Menge der aufgelösten Kalisalze hingegen ist sehr gering.

Chlorwasserstoffsäure zog darauf eine geringe Menge phosphorsaure und eine Spur kieselsaure Salze aus. Die Basen waren besonders Kalkerde, Natron, Kali, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul.

Die ausgelaugte Kohle gab durch Verbrennen eine sehr geringe Menge Asche, die merkwürdiger Weise sehr viel schwefelsaure und nur wenig phosphorsaure Salze enthielt. Die Basen waren besonders Natron, Kali, Magnesia und Kalkerde.

Die bei den verschiedenen Operationen erhaltenen Mengen der unorganischen Bestandtheile waren folgende:

im wässrigen Auszuge	16,018	Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	0,869	-
durch Verbrennung der Kohle	0,7445	-

Man ersieht hieraus, dafs in der Galle, fast wie im Harne, die unorganischen Bestandtheile fast vollkommen oxydirt sind.

Es mufste die Frage entstehen, ob auch die *Milch* ein ähnliches Excrement, wie der Harn sey, und wie dieser alle unorganischen Bestandtheile im völlig oxydirten Zustand enthalte. Aus der Untersuchung der Kuhmilch durch Herrn

1) Siehe Beilage XII.

Weber ergiebt sich aber, dafs sie aufser vielen vollständig oxydirten unorganischen Salzen, auch eine bedeutende Menge unorganischer Bestandtheile im desoxydirten Zustand enthält, und daher eine meroxydische Substanz ist [1]).

Der wässrige Auszug der eingedampften und verkohlten Milch enthält eine grofse Menge alkalischer Chlormetalle, sowie phosphorsaures und kohlensaures Kali.

Eine grofse Menge von phosphorsaurer Kalkerde, sowie geringere Mengen von phosphorsaurer Magnesia, Kali und Natron findet sich in dem chlorwasserstoffsauren Auszuge der verkohlten Masse.

Durch Verbrennung der ausgewaschenen Kohle werden wiederum bedeutende Mengen von Salzen der Phosphorsäure mit Kalkerde, Kali, Natron und Magnesia erhalten.

Das relative Verhältnifs der bei den verschiedenen Operationen erhaltenen unorganischen Bestandtheile ist folgendes:

im wässrigen Auszuge	7,125	Grm.
im chlorwasserstoffsauren -	6,621	-
durch Verbrennung der Kohle	7,109	-

Es ist also eine bedeutende Menge oxydirter und nicht oxydirter unorganischer Bestandtheile in der Milch. In keinem Falle können wir sie mit dem Harne in eine Klasse stellen, und wie diesen für ein Excrement halten. Sie ist ein meroxydischer Körper.

In den *Eiern* (Hühnereiern) enthält das Eiweifs die unorganischen Bestandtheile mehr im oxydirten, das Eigelb hingegen dieselben mehr im desoxydirten Zustande, wie diefs aus den Untersuchungen des Herrn Poleck hervorzugehen scheint [2]). Diese Untersuchungen sind indessen schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium angestellt worden; sie sind noch nach unvollkommenen Methoden ausgeführt, und müssen wiederholt werden.

Es ist diefs um so nothwendiger, als die Resultate die-

1) Siehe Beilage XIII.

2) Siehe Beilagen XIV und XV.

ser Untersuchungen mit denen im Widerspruch zu seyn scheinen, die sich sonst aus fast allen anderen ergeben. Denn alle untersuchten meroxydischen Körper sind reich an sogenannten Proteïnverbindungen. So die Erbsen, der Rapssaamen und der Weizen, ferner das Blut, das Fleisch und die Milch. In den teleoxydischen Körpern, den Excrementen und der Galle fehlen die Proteïnverbindungen ganz, und in dem Stroh der Erbsen, des Raps und des Weizens sind sie nur in sehr kleiner Menge enthalten, die der Menge der meroxydischen Substanz entspricht, die in ihnen gefunden worden ist. Es wird hierdurch wahrscheinlich, dafs die Proteïnverbindungen, wenn sie möglichst von allen sie begleitenden teleoxydischen Substanzen gereinigt worden sind, vielleicht oft ganz anoxdische Körper sind. Hiemit stehen nur die Resultate der Untersuchung über Eiweifs im Widerspruch, das nach den Versuchen des Herrn Poleck nur eine geringe Menge anoxydischer Substanzen enthält.

Ueber den Gang der Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern.

Die vegetabilischen Substanzen werden zuerst so viel wie möglich von allen fremden Beimengungen gereinigt, die festen animalischen Körper einer gelinden Temperatur ausgesetzt, um sie von der gröfsten Menge des Wassers zu befreien, die animalischen Flüssigkeiten bei einer gelinden Temperatur zur Trocknifs abgedampft. In diesem Zustande werden die Substanzen in Chamotte- oder in hessische Tiegel gebracht, deren Deckel mit einem kleinen, in der Mitte derselben eingebohrten Loch versehen ist, die Fugen zwischen Tiegel und Deckel sorgfältig mit Lehm lutirt, und der Tiegel dann längere Zeit an einen heifsen Ort gestellt, um wo möglich noch alle Feuchtigkeit auszutreiben. Er wird darauf in einem Windofen zwischen Kohlenfeuer mäfsig stark erhitzt; die durch das Loch entweichenden Gasarten werden angezündet, und nachdem die Flamme erloschen, und keine Gasarten sich mehr entwickeln, wird

das Loch mit einem gut schliefsenden Kreidestöpsel verschlossen, der Tiegel bis zu ganz schwacher Rothgluht erhitzt, und dann beim völligen Ausschlufs der Luft erkalten gelassen.

Die Untersuchung der verkohlten Masse zerfällt in drei Theile.

Erster Theil

Zuerst wird die erhaltene Kohle so fein wie möglich zerrieben, hierauf in einer Platinschale längere Zeit mit Wasser ausgekocht, filtrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nur einen geringen Rückstand hinterlassen. Es ist nicht gut möglich, so lange auszusüfsen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen gar keinen Rückstand hinterläfst, da sich beständig etwas phosphorsaure Kalkerde beim Auswaschen mit auflöst. Es ist daher besser, wenn der Rückstand beim Verdampfen des Waschwassers nur noch sehr gering ist, einige Tropfen des ablaufenden Waschwassers mit salpetersaurer Silberoxydauflösung zu prüfen; entsteht nur eine geringe Opalisirung, die auf Zusetzen von Salpetersäure verschwindet, so rührt diese von der aufgelösten phosphorsauren Kalkerde her, und man kann sicher seyn, dafs alle im Wasser löslichen Bestandtheile ausgezogen sind. Verschwindet aber die Trübung durch Salpetersäure nicht, so rührt sie von noch im Waschwasser enthaltenen Chlormetallen her, und das Auswaschen mufs weiter fortgesetzt werden.

Beim Kochen der verkohlten organischen Substanzen mit Wasser, sowie auch beim Abdampfen des wässrigen Auszugs, habe ich nie eine Entwickelung von Ammoniak bemerken können. Es haben sich also beim Verkohlen nicht alkalische Cyanmetalle oder cyansaure Alkalien gebildet.

In allen bisher untersuchten Substanzen enthielt der wässrige Auszug Chlormetalle. Ist der Gehalt derselben gering, so ist das Auswaschen der Kohle mit geringer Mühe

verknüpft; machen sie aber den Hauptbestandtheil aus, so erfordert das Aussüfsen der Kohle oft mehrere Wochen.

Bisweilen kommt es vor, dafs der wässrige Auszug bräunlich gefärbt erscheint, was seinen Grund in der nicht vollständigen Verkohlung der Substanz hat. Gewöhnlich entfärbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren, und setzt wollenartige Flocken von Kohle ab, die durch Filtration leicht abgeschieden werden können, ehe sich noch andere Substanzen daraus absetzen.

Sind in dem wässrigen Auszuge kohlensaure Alkalien in nicht unbedeutender Menge, so ist durch die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Alkali freies Alkali unter Bildung von Kohlenoxyd enstanden. Dampft man die wässrige Auflösung ab, so enthält die trockne Masse neben kohlensauren Alkali mehr oder weniger Alkalihydrat. Man kann sich sehr leicht vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd von der Zersetzung der Kohlensäure in den kohlensauren Alkalien durch Kohle überzeugen, da wenn das Gemenge auch bei nicht sehr starke Hitze behandelt worden ist, in dem filtrirten wässrigen Auszuge durch das genannte Reagens kein rein weisser, sondern ein mehr oder weniger bräunlicher Niederschlag entsteht, der neben dem weifsen kohlensauren Silberoxyd auch reines Silberoxyd enthält.

Die Zersetzung der kohlensauren Alkalien findet besonders statt, wenn die organische Substanz bei ihrer Verkohlung sehr viel Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle entwickelt. Sie zeigt sich daher in einem hohen Grade wenn Saamen, die viel von einem fetten Oel enthalten, wie Rapssaamen, verkohlt werden; in einem weit geringeren Grade findet sie bei der Verkohlung anderer Saamen, die kein fettes Oel in bemerkbarer Menge enthalten, wie bei Erbsen, statt, eben so wenig bei dem Kraute.

Leider bin ich auf diesen Umstand erst aufmerksam geworden, als sämmtliche in den Beilagen beschriebenen Untersuchungen schon ganz oder doch gröfstentheils vollendet

waren. Das Alkali ist daher in den Bestandtheilen des wässrigen Auszugs als Hydrat angenommen worden.

Zweckmässig ist es daher durch den wässrigen Auszug vor dem Abdampfen desselben Kohlensäuregas streichen zu lassen, um das Alkalihydrat in kohlensaures Alkali zu verwandeln.

Der wässrige Auszug wird darauf in einer Platinschale bis zur Trocknifs verdampft. Beim starken Concentriren der Flüssigkeit geschieht es gewöhnlich, dafs diese sich mehr oder weniger stark trübt, indem die aufgelöste phosphorsaure Kalkerde sich wieder ausscheidet. Ist die Flüssigkeit bis zu einem geringen Volumen verdampft worden, so kann man die ausgeschiedene phosphorsaure Kalkerde durch Filtration trennen; es ist jedoch schwer, den wässrigen Auszug ganz auf diese Weise davon zu befreien; in einigen Fällen darf diefs sogar nicht geschehen, wenn nämlich eine bedeutende Menge von Kieselsäure in demselben enthalten ist, die beim Concentriren der Flüssigkeit sich ebenfalls mit ausscheidet. Es ist daher am besten, die ganze Flüssigkeit zur Trocknifs zu bringen, und die phosphorsaure Kalkerde im Verlauf der Analyse abzuscheiden.

Der zur Trocknifs abgedampfte Rückstand wird mäfsig erhitzt, bis sein Gewicht beständig bleibt. Erhitzt man ihn zu stark, so kann leicht eine Zersetzung der darin enthaltenen kohlensauren Salze stattfinden, indem durch Gegenwart von Kieselsäure und von phosphorsauren Salzen Kohlensäure ausgetrieben wird, was freilich, nach Heintz, zum Theil beim Eindampfen geschieht [1]). Nach Bestimmung des Gewichts des zur Trocknifs gebrachten wässrigen Auszugs wird derselbe auf folgende Weise untersucht:

Es wird zuerst vermittelst reiner Salpetersäure in einem dazu geeigneten Apparate die Menge der Kohlensäure bestimmt. Der Gewichtsverlust des Apparats giebt die Menge derselben an. Hat sich hierbei in der sauren Flüssigkeit Kieselsäure ausgeschieden, so wird diese abfiltrirt, und aus der filtrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauf-

1) Pogg. Ann. Bd. 72. S. 120.

lösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden. In der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silberoxyd entfernt, und sie darauf in einer Porcellanschale zur Trocknifs abgedampft. Der trockne Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und mit Wasser behandelt. Es bleibt gewöhnlich etwas Kieselsäure ungelöst, die mit der vorher erhaltenen vereinigt, die ganze Menge der im wässrigen Auszuge enthaltenen Kieselsäure giebt.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, wodurch sich die ganze Menge der in den wässrigen Auszug übergegangenen phosphorsauren Kalkerde abscheidet. Sie wird filtrirt ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Ihr Gewicht von dem des zur Trocknifs abgedampften Rückstands abgezogen, giebt das wahre Gewicht des wässrigen Auszugs. Sie wird zu der mit Wasser erschöpften Kohle gebracht.

Die Flüssigkeit wird darauf mit Oxalsäure versetzt. Nur in sehr wenigen Fällen entsteht dadurch eine Fällung von oxalsaurer Kalkerde, in den meisten nicht. Die oxalsaure Kalkerde wird auf die bekannte Weise als kohlensaure Kalkerde bestimmt.

Die filtrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Der Niederschlag besteht aus phosphorsaurer, schwefelsaurer und oxalsaurer Baryterde. Er wird abfiltrirt und ausgesüfst. Obgleich die oxalsaure Baryterde nicht sehr schwerlöslich ist, so kann man doch nach einiger Erfahrung beurtheilen, wann mit dem Auswaschen aufgehört werden mufs. Es ist daher gut, bei dem Fällen der Kalkerde eine nicht überflüssig grofse Menge von Oxalsäure anzuwenden, damit man nicht einen zu starken Niederschlag von oxalsaurer Baryterde erhält.

Der Niederschlag wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleibt, deren Gewicht man nach dem Aussüfsen bestimmt. Man erhält dadurch die Menge der Schwefelsäure. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Baryterdesalze wird

mit Schwefelsäure versetzt, worauf die gefällte schwefelsaure Baryterde abfiltrirt wird. Man übersättigt darauf mit Ammoniak, setzt Chlorammonium und schwefelsaure Magnesia hinzu, um die Phosphorsäure zu fällen. Das Gewicht derselben berechnet man aus dem der geglühten phosphorsauren Magnesia.

Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen übrig, aus welcher man die unlöslichen Baryterdesalze vermittelst Chlorbaryum abgeschieden hat. Das überschüssige Chlorbaryum wird durch kohlensaures Ammoniak zersetzt. Ist die Flüssigkeit sehr verdünnt, so mufs sie zuvor durch Abdampfen concentrirt werden. Die kohlensaure Baryterde wird abfiltrirt, dann die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand zur Vertreibung der ammoniakalischen Salze mit Vorsicht geglüht. Die geglühte Masse besteht nur aus alkalischen Chlormetallen. Diese werden auf die bekannte Weise vermittelst Platinchlorid getrennt. Aus dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids berechnet man die Menge der Kali's. Die Menge des Chlornatriums oder des Natrons kann man zwar aus dem Verlust berechnen, besser ist es aber dasselbe unmittelbar als schwefelsaures Natron zu bestimmen.

Zweiter Theil.

Dieser Theil der Untersuchung beginnt damit, dafs man die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit auskocht; man filtrirt und wäscht mit heissem Wasser, zu welchem etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, so lange aus, bis einige Tropfen des Waschwassers, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale bis beinahe zur Trocknifs abgedampft. Das Gewicht des trocknen Rückstands kann nicht bestimmt werden, schon wegen der leichten Zersetzbarkeit des Eisenchlorids und des Chlormagnesiums beim Erhitzen. In dem trocknen Rückstand würden übrigens die Alkalien als Chlormetalle enthalten seyn, während sie in der durch Wasser

erschöpften verkohlten Masse als phosphorsaure Salze vorhanden waren. Denn ist die Kohle mit Wasser ausgewaschen und man behandelt einen Theil davon mit Salpetersäure, so erhält man in der erhaltenen Lösung keine Trübung durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung. Bei der Zusammenstellung der Bestandtheile des chlorwasserstoffsauren Auszugs mufs die Summe derselben genommen und die Alkalien als Oxyde aufgeführt werden.

Ich war anfangs über die Gegenwart der Alkalien in dem chlorwasserstoffsauren Auszug sehr erstaunt, da ich sie nicht in demselben vermuthen konnte. Spätere Untersuchungen aber, die ich in einem der folgenden Hefte dieser Annalen beschreiben werde, haben gezeigt, dafs wenn pyrophosphorsaure Kalkerde und pyrophosphorsaure Magnesia mit einer nicht zu grofsen Menge von kohlensauren Alkalien erhitzt werden, merkwürdige, im Wasser ganz unlösliche Doppelsalze, aus phosphorsauren Erden und Alkalien bestehend, gebildet werden. Sie sind meistentheils der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia analog zusammengesetzt, und enthalten statt Ammoniak ein feuerbeständiges Alkali. Auf der Bildung dieser Doppelsalze beruht übrigens die so höchst unvollkommne Zersetzung der phosphorsauren Kalkerde und Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali.

Die Bildung dieser Doppelsalze ist unstreitig wohl die Ursach, dafs in manchen Untersuchungen bei der Bestimmung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen, die Quantitäten der Alkalien unrichtig und zu gering angegeben worden sind, weil man die Gegenwart derselben in dem chlorwasserstoffsauren Auszug nicht vermuthen konnte.

Die nach dem Eindampfen erhaltene Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann mit Wasser behandelt. In den meisten Fällen bleibt hierbei eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst, die abfiltrirt und ihrem Gewicht nach bestimmt wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit Ammoniak gesättigt. Der Niederschlag enthält die Ver-

bindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd. Es ist zwar bekannt, dafs geglühte phosphorsaure Magnesia, in einer Säure gelöst, nicht vollständig mehr durch Ammoniak gefällt werden kann, doch ist der Fehler, der hierdurch begangen wird, von geringer Bedeutung, indem die verkohlte Masse sehr lange mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt worden ist, wodurch bekanntlich die pyrophosphorsaure Magnesia fast gänzlich in phosphorsaure Magnesia übergeht. Die höchst kleine Menge von Magnesia, die aufgelöst bleibt, wird aber im ferneren Laufe der Analyse bestimmt.

Die durch Ammoniak gefällten phosphorsauren Salze werden in Salpetersäure gelöst, und zur Trennung der Phosphorsäure von den Basen mit Quecksilber behandelt. Die eingetrocknete Masse wird mit Wasser behandelt, und aus der Lösung die Quecksilbersalze durch Chlorammonium und Ammoniak entfernt, worauf die Kalkerde mit oxalsaurem Alkali und die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt wird. Wenn Eisenoxyd bei den Erden ist, so wird es nach bekannten Methoden getrennt. Der unlösliche Phosphorsäure haltige Quecksilberrückstand wird mit kohlensaurem Natron geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Bleibt hierbei Eisenoxyd ungelöst, so wird dasselbe abfiltrirt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch Ammoniak gefällt. Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit, welche phosphorsaures und kohlensaures Natron enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure und darauf mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt. Aus dem Gewicht der geglühten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wird die Menge der Phosphorsäure berechnet.

Durch die Analyse der durch Ammoniak gefällten phosphorsauren Salze war es möglich zu entscheiden, von welcher Zusammensetzung die gefällte phosphorsaure Kalkerde ist, und ob phosphorsaures Eisenoxyd oder reines Eisenoxyd im Niederschlage enthalten war.

Die von den phosphorsauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit

enthält entweder nur noch Alkalien und Phosphorsäure, wie diefs bei der Untersuchung aller Saamen und der animalischen Substanzen der Fall ist, oder sie enthält nur Kalkerde und Magnesia, und zwar oft in sehr beträchtlicher Menge. Diese waren als kohlensaure Salze in der Kohle enthalten; doch nur, wenn dieselben in bedeutender Menge darin sich vorfinden, wie diefs z. B. in der Analyse des Erbsen- und Rapsstrohs der Fall ist, kann man beim Uebergiessen der durch Wasser erschöpften verkohlten Masse mit Chlorwasserstoffsäure eine sehr deutliche Entwicklung von Kohlensäure wahrnehmen. Da die Kohlensäure nicht unmittelbar bestimmt werden kann, so wird sie aus der Menge der gefundenen Kalkerde und Magnesia berechnet, welche in der von den phosphorsauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit enthalten sind.

Bei der Analyse der verkohlten Masse von Pflanzensaamen und animalischen Substanzen, wo, wie schon oben erwähnt, die von den phosphorsauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit Alkalien und auch noch Phosphorsäure enthält, wird diese mit Chlorbaryum versetzt, wodurch phosphorsaure, und wenn Schwefelsäure vorhanden ist, auch schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Es ist indessen nur in sehr wenigen Fällen im chlorwasserstoffsauren Auszuge der verkohlten Masse Schwefelsäure gefunden worden. Die phosphorsaure Baryterde wird abfiltrirt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, aus der Lösung die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, sodann mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Die Flüssigkeit, die von der phosphorsauren Baryterde getrennt wurde, enthält die Alkalien. Es wird die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak entfernt, die filtrirte Auflösung zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse zur Vertreibung der ammoniakalischen Salze geglüht. Die erhaltenen alkalischen Chlormetalle werden durch Platinchlorid getrennt.

Die Untersuchung des zweiten Theils kann bei Abwesenheit von Schwefelsäure wesentlich vereinfacht werden.

Man dampft den chlorwasserstoffsauren Auszug vorsichtig ab. Ist Kieselsäure darin enthalten, so wird die trockne Masse mit Salpetersäure befeuchtet, und die Kieselsäure abgeschieden. Zur filtrirten Auflösung setzt man Quecksilber und Salpetersäure. Man verdampft bei einem Ueberschufs von Quecksilber auf die bekannte Weise bis zur Trocknifs, und trennt durch Wasser die Basen von der Phosphorsäure.

Diese vereinfachte Methode hat indessen zwei Nachtheile. Die bedeutende Menge des vorhandenen Chlors erzeugt eine bedeutende Menge von Quecksilberchlorür, das mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul gemengt wird. Man mufs daher dieses unlösliche Gemenge mit einer bedeutenden Menge von kohlensaurem Natron zersetzen.

Der zweite Nachtheil ist der, dafs man, wenn hauptsächlich nur Erden in dem sauren Auszug enthalten sind, nicht mit Sicherheit wissen kann, ob sie zugleich mit Phosphorsäure und mit Kohlensäure verbunden sind.

Dritter Theil.

Dieser Theil der Untersuchung umfafst die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile, welche in der durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpften verkohlten Masse enthalten sind, oder vielmehr erst durch Oxydation gebildet werden.

Diese Verbrennung der Kohle ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft. Früher bewerkstelligte ich sie auf die Weise, dafs die Kohle zum Glühen in einem Tiegel gebracht wurde, dessen Deckel mit einem Loche versehen war, durch welches ein Silberrohr ging, welches einen Strom von Sauerstoffgas, zur glühenden Masse führte. Auf diese Art gelang die Verbrennung gut; aber ohne Hülfe von Sauerstoffgas, blofs durch den Zutritt der atmosphärischen Luft, war es in sehr vielen Fällen gar nicht möglich die verkohlte Masse einzuäschern. Aber durch das Verbrennen in Sauerstoffgas wird eine hohe Temperatur erzeugt, bei welcher die Materie der Tiegel stark von den phosphorsauren Salzen angegriffen wird, die durch die Oxydation

sich erzeugen. Wählt man einen Platintiegel, so wird derselbe gänzlich verdorben, wenn phosphorsaure Alkalien und Kohle bei hoher Temperatur auf die Wände des Tiegels einwirken. Porcellantiegel können ebenfalls nicht angewandt werden, da, wenn der gröfste Theil der Kohle verbrannt ist, die schmelzenden phosphorsauren Alkalien die Glasur auflösen. Diefs geschieht besonders stark bei Porcellantiegeln von der Meissner Fabrik, aber auch selbst die von der Berliner Fabrik können der Einwirkung nicht widerstehen, obgleich sie weit weniger angegriffen werden, als jene. Silbertiegel halten die hohe Temperatur nicht aus, und fangen an zu schmelzen. Wenn die Verbrennung der verkohlten Masse in einer in einem Ofen durch Kohlenfeuer bis zum Glühen erhitzten Glasröhre, durch welche Sauerstoffgas geleitet wird, geschieht, so glückt sie zwar ziemlich, doch die hohe, durch die Verbrennung der Kohle in Sauerstoffgas erzeugte Temperatur, schmelzt die phosphorsauren Alkalien, und sie sintern mit dem Glase fest zusammen, so dafs sie nicht von demselben mechanisch getrennt werden können. Zuletzt geschah die Verbrennung in kleinen Steinguttiegeln, die allen Anforderungen ziemlich entsprachen, und sehr wenig von den phosphorsauren Alkalien angegriffen wurden, aber es blieb noch immer ein hauptsächlicher Uebelstand unbeseitigt, der nämlich, dafs beim Verbrennen der Kohle im Sauerstoffgas eine bedeutende Menge vom phosphorsauren Alkali förmlich verflüchtigt wurde. Die Menge desselben ist sehr beträchtlich, und die Verflüchtigung kann auf keine Weise vermieden werden, wenn die Verbrennung in Sauerstoffgas geschieht, auch wenn dasselbe langsam zuströmt. Wurde das Gas zu langsam hinzugeleitet, so fand gar keine Verbrennung statt; so wie man es aber schneller hinzuströmen liefs, und die Oxydation der Kohle mit lebhaftem Glanze stattfand, sah man deutliche weifse Dämpfe emporsteigen.

Um die Producte der Verflüchtigung zu untersuchen, wurde die Verbrennung der verkohlten Masse in einer tubulirten Glasretorte bewirkt, durch deren Tubus das Sauer-

stoffgas hinzugeleitet wurde, während der Hals derselben in Wasser mündete. Das Wasser gab bei der Untersuchung starke Reactionen auf Phosphorsäure und Alkali.

Wird künstlich ein phosphorsaures Alkali mit einer grofsen Menge von Kohle gemengt, und das Gemenge durch einen Strom von Sauerstoffgas verbrannt, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, wie die beschriebenen, und man sieht denselben starken weifsen Dampf emporsteigen.

Diese Verflüchtigung findet nur bei den phosphorsauren Alkalien statt. Verbrennt man eine Kohle, die nach der Einäscherung nur phosphorsaure Erden liefert, so kann man keine Verflüchtigung bemerken. Auch wenn man künstlich phosphorsaure Erden mit Kohle mengt, und das Gemenge in Sauerstoffgas verbrennt, so findet keine Verflüchtigung statt, und man kann keinen weifsen Rauch bemerken.

Die früheren Untersuchungen, die in meinem Laboratorium angestellt wurden, und bei denen man die ausgelaugte verkohlte Masse in Sauerstoffgas verbrannte, haben daher unrichtige Resultate geliefert, und sie mufsten wiederholt werden, nachdem es endlich geglückt war, eine Methode der Verbrennung aufzufinden, bei welcher kein Verlust stattfindet. Diese Methode, welche von Herrn Fleitmann herrührt, ist folgende:

Die mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpfte Kohle wird getrocknet, und dann mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid befeuchtet. Die feuchte Masse wird in einem Porcellantiegel oder in einer Porcellanschale erhitzt, erst gelinde, damit die Feuchtigkeit entwickelt wird und nichts durchs Spritzen verloren gehen kann, dann aber stärker, so dafs sie anfängt zu glühen. Diefs Glühen findet am besten auf einem grofsen concaven Platindeckel statt. Läfst man im Porcellantiegel das Ganze glühen, so erfordert die Verbrennung eine weit längere Zeit, da dieselbe um so langsamer vor sich geht, je kleiner die Oberfläche und die Berührung mit der Luft ist. Es findet unter Chlorentwicklung eine sehr langsame Verbrennung der Kohle statt; jedes Kohlentheilchen zeigt eine geringe Feuererscheinung, ähn-

lich dem Verglimmen eines angebrannten vegetabilischen Körpers. Man befördert die Verbrennung ausserordentlich durch fleissiges Umrühren der Masse mit einem Platindraht oder mit einem Platinspatel. So wie neue Theile der unverbrannten Kohle mit der Luft in Berührung kommen, findet das Verglimmen von Neuem statt. Man kann die Spirituslampe entfernen; dessenungeachtet fährt die Kohle lange Zeit fort zu verglimmen; oft bei nicht zu geringen Mengen während einiger Stunden, auch mit dem Platinspatel herausgenommene Theile fahren fort zu verbrennen. Je concentrirter die Platinauflösung ist, um so leichter findet auch die Verbrennung statt. Zeigt die Masse bei fortwährendem Erhitzen kein Verglimmen mehr, und sieht sie noch schwarz aus, so mufs das Befeuchten mit Platinauflösung wiederholt werden. Je ärmer der Rückstand an Kohle wird, um so leichter schreitet die Verbrennung fort. War die Platinauflösung concentrirt, so ist in der Regel ein zweimaliges Befeuchten und Erhitzen hinreichend um alle Kohle zu verbrennen. Eigentlich ist ein zweimaliges Befeuchten mit Platinauflösung nicht nothwendig. Man kann, nachdem man einmal befeuchtet und darauf geglüht hat, den Rückstand mit Königswasser übergiessen und abdampfen, um das Platin wieder wirksam zu machen; es ist diefs indessen etwas umständlich; man mufs auch dabei grofse Vorsicht anwenden, damit nichts durchs Sprützen verloren geht. Da man übrigens alles angewandte Platin wieder gewinnt, so ist die Methode mit keinem pecuniären Verlust verknüpft; es ist daher vorzuziehen, die Masse zweimal mit Platinlösung zu befeuchten.

Der erhaltene Rückstand ist, wenn alle Kohle verbrannt ist, von rein aschgrauer Farbe. Er mufs, ehe man ihn mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, im Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht werden, damit die entstandenen Doppelverbindungen der alkalischen Chlormetalle mit dem Platinchlorid sich vollständig zersetzen können, was schwer bei gröfseren Mengen durch blofses Erhitzen in der atmosphärischen Luft bewerkstelligt werden kann. Un-

Unterläfst man die Behandlung mit Wasserstoffgas, so ist die nachherige Abscheidung des Platins aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Asche mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft.

Die mit Wasserstoffgas behandelte Masse wird in einem Kolben längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, der Rückstand abfiltrirt und mit chlorwasserstoffsaurem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Lösung, welche gewöhnlich dieselben Bestandtheile hat, wie der chlorwasserstoffsaure Auszug der verkohlten Masse, wird auch auf eine ganz ähnliche Weise analysirt.

Das ungelöst gebliebene Platin, das noch den Sand und die Kieselsäure der organischen Substanz enthält, kann, um diese von dem Metall zu trennen, nach zwei Methoden behandelt werden. Man kocht entweder das Platin in einer Platinschale mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, wodurch die Kieselsäure aufgelöst wird und Sand und Platin zurückbleiben, die man darauf von einander durch Königswasser trennt, oder man behandelt das unreine Platin sogleich mit Königswasser, wobei Sand und Kieselsäure ungelöst bleiben, die man durchs Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron von einander scheidet. Die im kohlensauren Natron aufgelöste Kieselsäure wird gewonnen, indem man die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, zur Trocknifs abdampft, und den Rückstand mit Wasser behandelt, wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt.

Zur Trennung der Kieselsäure vom Sande darf man bei den Analysen der Aschen von vegetabilischen Substanzen sich nicht einer Auflösung von Kalihydrat bedienen, sondern mufs kohlensaures Natron anwenden; denn der Sand ist in den meisten Fällen nicht reiner Sand, sondern gewöhnlich ein Gemenge von Sand und Thon, welcher von dem Boden, auf welchem die Pflanzen gewachsen haben, oder auch von der Tenne der Scheune herrührt, auf dem das Getreide ausgedroschen worden ist, und der sich beim Dreschen ins Stroh und in die Saamenkörner eingedrückt hat. Dieser Thon wird leicht durch Kalihydratlösung zer-

setzt, es löst sich Thonerde auf, und der Kieselsäuregehalt der Substanz wird durch die aus dem Thon aufgelöste Kieselsäure ungenau. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron findet diese Zersetzung des Thons nicht statt.

Beilagen.

Beilagen I. und II.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Erbsen und des Erbsenstrohs durch Herrn Weber[1]).

Die zur Analyse angewandte Menge der Erbsen betrug 300 Grm.; die des Erbsenstrohs 100 Grm.

Nach der Verkohlung wurde die Masse nach der so eben beschriebenen Methode der Untersuchung unterworfen.

Wäfsriger Auszug.

Derselbe betrug, zur Trocknifs abgedampft
bei den Erbsen 1,140 Grm.
beim Erbsenstroh 1,417 Grm.

Die Untersuchung dieser Rückstände gab im Hundert.

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Chlorkalium . . .	47,54	7,14
Chlornatrium . . .	8,16	6,65
Kali	30,26	57,10
Kalkerde	—	0,70
Phosphorsäure . .	4,47	—
Schwefelsäure . .	0,79	2,12
Kohlensäure . . .	8,33	23,12
Kieselsäure . . .	—	1,48
	99,55	98,31.

Diese Bestandtheile geben, als Salze berechnet, folgende Zusammensetzung:

1) Diese Untersuchungen, so wie die weiter unten beschriebenen des Raps, des Rapsstrohs, des Weizens und des Weizenstrohs sind im Auftrage des Landes-Oeconomie-Collegiums ausgeführt worden. Dieser Auftrag, den ich vor mehreren Jahren erhielt, ist die eigentliche Veranlassung zu dieser ganzen Arbeit geworden.

Erbsen.

K Cl	47,54
Na Cl	8,16
$\dot{K}^3\dddot{\bar{P}}$	13,32
$\dot{K}\dddot{S}$	1,72
$\dot{K}\ddot{C}$	26,16
$\dot{K}\dot{\bar{H}}$	3,13
	100,03.

Erbsenstroh.

K Cl	7,14
Na Cl	6,65
$\dot{K}\dddot{S}$	2,46
$\dot{K}\ddot{C}$	72,62
$\dot{K}\dddot{Si}$	4,49
$\dot{K}\dot{\bar{H}}$	3,88
$\dot{Ca}\dddot{S}$	1,69
	98,93.

In dem wäſsrigen Auszuge der verkohlten Erbsen finden wir eine bei weitem gröſsere Menge von alkalischen Chlormetallen als in dem des Erbsenstrohs. Phosphorsaures Alkali ist nur in den Erbsen enthalten; es fehlt merkwürdiger Weise in dem wäſsrigen Auszuge des verkohlten Erbsenstrohs ganz; dahingegen ist in diesem bei weitem mehr kohlensaures Kali enthalten, als in den verkohlten Erbsen, so daſs der abgedampfte wäſsrige Auszug des verkohlten Erbsenstrohs ganz die Zusammensetzung mancher käuflichen Pottasche haben würde.

In dem wäſsrigen Auszuge sowohl der verkohlten Erbsen als auch des verkohlten Erbsenstrohs ist eine, wiewohl nicht groſse Menge von freiem Kali enthalten gewesen, entstanden durch die oben angeführte Einwirkung der Kohle auf kohlensaures Kali. Es war wie schon oben bemerkt, bei allen Analysen versäumt, das Kalihydrat in der Auflösung vermittelst Durchleitens von Kohlensäure in kohlen-

saures Kali zu verwandeln. Es ist deshalb in dem abgedampften wäfsrigen Auszug als Kalihydrat berechnet worden.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Die verkohlten Erbsen, nachdem sie mit Wasser behandelt worden waren, zeigten beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure keine Entwicklung von Kohlensäure; das verkohlte Stroh hingegen brauste stark, enthielt also eine grofse Menge von kohlensauren Erden. Da die Menge der Kohlensäure nicht unmittelbar bestimmt werden konnte, so sind Kalkerde und Magnesia, welche aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung nicht durch Ammoniak als phosphorsaure Erden gefällt worden sind, als kohlensaure Salze berechnet.

Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile gab bei den Erbsen 1,058 Grm. beim Stroh 3,458 Grm.

Die Zusammensetzung der Bestandtheile in beiden Auszügen ist folgende:

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Kali	54,63	—
Natron	7,56	—
Kohlensaure Kalkerde	—	60,19
Kohlensaure Magnesia	—	5,26
Kalkerde	8,22	6,92
Magnesia	6,52	5,69
Eisenoxyd	1,33	1,13
Phosphorsäure . . .	20,79	18,29
Kieselsäure	0,95	2,52
	100,00.	100,00.

Die grofse Menge des Kali's in dem sauren Auszuge der verkohlten Erbsen ist im hohen Grade auffallend. Die Phosphorsäure reicht ungefähr hin, um mit der Kalkerde und der Magnesia $\acute{C}a^2 \dddot{P}$ und $\dot{M}g^2 \dddot{P}$ zu bilden; die berechnete Menge der Phosphorsäure würde dann 21,92 Proc. betragen. Wollte man nun auch annehmen, dafs die Alkalien mit den beiden phosphorsauren Erden im Wasser

unlösliche Verbindungen von ᶜPhosphorsäure gebildet hätten, so ist doch die Menge des Alkali's dazu viel zu bedeutend, denn das Kali allein erfordert, um $\dot{K}^3 \dddot{\bar{P}}$ zu bilden, mehr Phosphorsäure als gefunden worden ist.

Die Menge der gefundenen Phosphorsäure im sauren Auszuge des verkohlten Erbsenstrohs reicht gerade hin, um mit der Kalkerde und Magnesia ᵇphosphorsaure Salze zu bilden; die berechnete Menge der Phosphorsäure würde dann 18,53 Proc. betragen. Aber unstreitig sind beide Salze als ᶜphosphorsaure Salze im verkohlten Rückstand enthalten, und die Menge der kohlensauren Kalkerde und Magnesia müfste eigentlich um so viel geringer angegeben werden, als dazu gehört, um aus den ᵇphosphorsauren Salzen ᶜphosphorsaure zu bilden.

Rückständige Kohle.

Die Menge der Asche, welche nach dem Verbrennen der ausgelaugten Kohle bei den Erbsen zurückblieb, betrug 2,726 Grm.; die vom Erbsenstroh nur 0,375 Grm.

Die Zusammensetzung der Asche war im Hundert folgende:

	Erbsen.	Erbsenstroh.
Kali	24,14	—
Kalkerde	5,25	1,87
Magnesia	11,22	14,66
Eisenoxyd	0,85	7,73
Phosphorsäure	58,03	20,80
Kieselsäure	0,51	54,94
	100,00.	100,00.

Bei der grofsen Menge der Phosphorsäure in der Asche der Erbsen mufs man annehmen, dafs ein Theil der Basen mit ᵃPhosphorsäure, ein anderer mit ᵇPhosphorsäure verbunden ist. Berechnet man die Kalkerde und die Magnesia und auch die kleine Menge des Eisenoxyds als ᵇphosphorsaure Salze (was beim Eisenoxyd eigentlich nicht geschehen sollte), so werden dazu 26,08 Proc. Phosphorsäure

erfordert. Nimmt man an, dafs die übrig bleibenden 31,95 Proc. Phosphorsäure mit dem Kali zu $\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ verbunden sind, so werden dazu 21,09 Proc. Kali erfordert. Die gefundene Menge desselben ist um 3,05 Proc. gröfser. Berechnet man diesen Ueberschufs als Chlorkalium, so beträgt die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile 2,774 Grm. Das unmittelbar bestimmte Gewicht der zur Trocknifs abgedampften und geglühten chlorwasserstoffsauren Auflösung betrug 2,805 Grm.

Um den bedeutenden Unterschied zu zeigen, der stattfindet, wenn die Einäscherung der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle mit Hülfe von Platinsolution oder, nach meiner früheren Methode, vermittelst Verbrennens in Sauerstoffgas bewirkt wird, soll hier das Resultat der Untersuchung der Asche dieser Kohle angeführt werden, die nach dieser fehlerhaften Methode erhalten worden war.

Die Menge der Asche dieser Kohle aus 300 Grm. Erbsen betrug nur 1,424 Grm. während 2,726 Grm. aus derselben Menge der Erbsen nach der anderen Methode erhalten worden waren.

Im Hundert bestand dieselbe aus:

Kali	17,83
Kalkerde	8,77
Magnesia	20,85
Eisenoxyd	2,24
Phosphorsäure	46,98
Kieselsäure	1,89
	98,56.

Die Mengen des Kali's und der Phosphorsäure haben sich durch Verflüchtigung des phosphorsauren Kali's vermindert, während die der Kalkerde, der Magnesia, des Eisenoxyds und der Kieselsäure sich vermehrt haben.

In der Asche des Erbsenstrohs ist das Verhältnifs der Phosphorsäure zu den Basen, wie in den ^{b}phosphorsauren Salzen. Doch können nur Kalkerde und Magnesia mit ^{b}Phosphorsäure verbunden seyn, da die gefundene Menge

dieser Säure nur für diese Basen hinreicht. Berechnet man die beiden Erden als ^{b}phosphorsaure Salze, so werden dazu 21,60 Proc. Phosphorsäure erfordert. Die bedeutende Menge des Eisenoxyds ist in der Asche nicht an Phosphorsäure gebunden anzusehen.

Da man bisweilen die Bestandtheile des chlorwasserstoffsauren Auszugs, und die, welche bei der Verbrennung der ausgelaugten Kohle als Asche zurückbleiben für die im Wasser unlöslichen Bestandtheile der Asche hält, so sind die Bestandtheile des sauren Auszugs zu denen der Asche der ausgelaugten Kohle addirt worden.

Bei den Erbsen betrug die Menge der unorganischen Bestandtheile

im chlorwasserstoffsauren Auszuge	1,058	Grm.
die der Asche der Kohle . . .	2,726	-
	3,784	Grm.

Die Bestandtheile im Hundert sind folgende:

Kali	32,66
Natron	2,11
Kalkerde	6,08
Magnesia	9,91
Eisenoxyd	0,98
Phosphorsäure	47,62
Kieselsäure	0,64
	100,00

Es ist diese Zusammenstellung besonders aus dem Grunde geschehen, um auf die grofse Menge des Alkalis in den im Wasser unauflöslichen Bestandtheilen aufmerksam zu machen, deren Anwesenheit darin früher fast immer übersehen ist.

Bei dem Erbsenstroh betrug die Menge der unorganischen Bestandtheile

im chlorwasserstoffsauren Auszuge	3,458	Grm.
die der Asche der Kohle . . .	0,375	-
	3,833	Grm.

Die Bestandtheile im Hundert sind folgende:

Kohlensaure Kalkerde	54,29
Kohlensaure Magnesia	4,77
Kalkerde	6,42
Magnesia	6,58
Eisenoxyd	1,78
Phosphorsäure	18,52
Kieselsäure	7,64
	100,00

Die in drei Theile zerfallende Analyse der unorganischen Bestandtheile der Erbsen hat also folgendes Resultat gegeben:

im wässrigen Auszuge der verkohlten Erbsen waren	1,140 Gr.	= 23,61 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	1,058 -	= 21,48 -
in der Asche der Kohle . . .	2,726 -	= 55,36 -
	4,924	100,00

Die unorganischen Bestandtheile in den Erbsen zusammengenommen betragen 1,64 Proc.

Werden die gefundenen Bestandtheile aus den drei Theilen der Analyse zusammengestellt, so erhält man folgendes Resultat im Hundert:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	11,02		
Chlornatrium	1,89		
Kali	32,15	5,44	
Natron	1,62	0,41	
Kalkerde	4,67	1,31	10,33
Magnesia	7,62	2,94	
Eisenoxyd	0,76	0,23	
Phosphorsäure	37,67	21,10	
Schwefelsäure	0,18	0,10	
Kohlensäure	1,94	1,39	22,84
Kieselsäure	0,48	0,25	
	100,00		

Das Erbsenstroh hat an unorganischen Bestandtheilen gegeben:

im wässrigen Auszuge des verkohlten Strohs	1,417	Grm.	= 27,00 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Ausz.	3,458	-	= 65,87 -
in der Asche der Kohle . .	0,375	-	= 7,13 -
	5,250	-	= 100,00 -

Die unorganischen Bestandtheile in dem Erbsenstroh zusammengenommen betragen 5,25 Proc.

Im Hundert geben die in den drei Theilen der Analyse gefundenen Bestandtheile:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	1,96		
Chlornatrium	1,83		
Kali	15,68	2,65	13,18
Kalkerde	27,14	7,62	
Magnesia	6,50	2,51	
Eisenoxyd	1,30	0,40	
Phosphorsäure	13,52	7,57	26,37
Schwefelsäure	0,57	0,34	
Kohlensäure	25,52	18,46	
Kieselsäure	5,98		
	100,00		

Bei den Erbsen sowohl wie bei dem Erbsenstroh verhält sich also der Sauerstoffgehalt in sämmtlichen Basen zu dem in den Säuren wie 1:2. Bei dem Erbsenstroh ist der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure nicht zu dem der andern Säuren hinzugerechnet worden, weil sie nicht an Basen gebunden im Stroh enthalten ist.

Die Art und Weise wie man gewöhnlich die unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen bestimmt, ist gewöhnlich die, dafs man die organische Substanz unmittelbar einäschert, und bei der Zusammenstellung der durch die Analyse gefundenen Bestandtheile die stärksten Basen mit den stärksten Säuren zusammenpaart. Die Kohlensäure wurde in vielen Fällen nicht unmittelbar bestimmt, und was daher von Basen, nachdem diese mit den gefundenen Säuren zu Salzen berechnet waren, übrig blieb, wurde als kohlensaure Verbindungen angenommen. Wie sehr diese

willkührliche Aufstellung zu irrigen Vorstellungen führen kann, geht aus den oben angeführten Resultaten hervor. Wenn man nach dem angeführten Princip aus den zuletzt angeführten Zahlen die Salze berechnen wollte, so würde diefs zu ganz anderen Zusammenstellungen, oder wenigstens zu ganz anderen procentischen Gehalten führen, als bei den einzelnen Extractionen der verkohlten Substanz erhalten wurden. So würde man z. B. alles Alkali, welches man in der Asche der Erbsen gefunden hat, und das nach Berechnung des alkalischen Chlormetalls und des schwefelsauren Alkalis übrig bleibt, als phosphorsaures Alkali berechnen. Die dann übrig bleibende Phosphorsäure würde mit andern Basen zusammengepaart werden, und was von letztern übrig bleibt, müfste als mit Kohlensäure verbunden angenommen werden. Nun haben wir aber gesehen, dafs in dem wässrigen Auszuge der verkohlten Masse das Kali zum Theil als kohlensaures enthalten ist, und dafs in dem teleoxydischen Theile der verkohlten Masse, die durch Chlorwasserstoffsäure extrahirten Erden nur mit Phosphorsäure verbunden seyn können, weil keine Kohlensäure bei der Behandlung mit der Säure ausgetrieben wird.

Noch weit auffallender zeigt sich das Irrthümliche jenes Princips, bei der Bestimmung der unorganischen Bestandtheile im Erbsenstroh. In dem wässrigen Auszuge der verkohlten Masse ist gar keine Phosphorsäure enthalten, sondern fast alles Kali mit Kohlensäure verbunden, während die Erden in dem teleoxydischen Theile der verkohlten Masse gröfstentheils an Kohlensäure, zum Theil an Phosphorsäure gebunden waren.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich neue Vortheile der hier durchgeführten Methode, die unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen zu bestimmen, gegen die bis jetzt allgemein beobachtete der totalen Einäscherung.

Um aber den Unterschied in der Zusammensetzung der Asche kennen zu lernen, wenn dieselbe durch eine totale Einäscherung der organischen Substanz erhalten, oder nach der hier durchgeführten Methode berechnet wird, wurde

von Herrn Weber auch die Asche der Erbsen und des Erbsenstrohs analysirt, die auf jene Weise dargestellt worden war.

Die Einäscherung geschah in einem zwischen Kohlen schräg gestellten reinen Tiegel; die Temperatur wurde so niedrig, wie möglich angewandt. Das Stroh verbrannte mit sehr grofser Leichtigkeit, und die Asche desselben konnte mit geringer Mühe weifs erhalten werden. Weit schwieriger war diefs bei den Erbsen zu erreichen. Obgleich die Asche derselben auch von rein weifser Farbe erhalten wurde, so gehörte doch eine höhere Temperatur und weit längere Zeit dazu, wie beim Stroh.

Im Allgemeinen kann angenommen werden, dafs organische Substanzen, deren Aschen vorzugsweise Erden enthalten, sehr leicht eingeäschert werden können, dafs aber die, welche eine an Alkalien reiche Asche liefern, um so schwieriger einzuäschern sind, als der Gehalt an Alkali in denselben gröfser ist. Die noch nicht verbrannte Kohle wird in diesem Falle durch die leichter schmelzenden alkalischen Salze gegen die Verbrennung geschützt, und es ist eine hohe und lange anhaltende Temperatur nothwendig, um die letzten Antheile der Kohle zu verbrennen. Dadurch wird aber die Zusammensetzung der Asche wesentlich geändert. Enthält die Asche alkalische Chlormetalle, so werden diese, namentlich das Chlorkalium, oft gröfstentheils, oft auch gänzlich verflüchtigt, oder es wird aus ihnen durch ^{b}phosphorsaure Salze, mit Hülfe des Wassers oder durch den entweichenden Wasserstoff und den Sauerstoff der Luft, Chlorwasserstoff ausgetrieben und jene dadurch in ^{c}phosphorsaure Salze verwandelt. Eben so wird auf ähnliche Weise Kohlensäure verjagt. Aus diesem Grunde hat Wackenroder vorgeschlagen, die organischen Substanzen, die reich an Alkalien sind, bei ihrer Einäscherung mit einer gewogenen Menge einer Erde zu mengen, um das Zusammenschmelzen zu verhindern und das leichtere Verbrennen der Kohle zu befördern.

100 Grm. Erbsen hinterliefsen nach der Verbrennung,

und nach Abscheidung des Sandes 1,753 Grm., also, ungeachtet der Verflüchtigung mehrerer Stoffe, mehr als durch die oben angeführte Methode der Verkohlung erhalten wurde. Es kann diefs aber nicht auffallend seyn, da wegen des verschiedenen Wassergehalts der Erbsen bei verschiedenen Versuchen verschiedene Quantitäten von Asche erhalten wurden.

Die Resultate der Untersuchung waren im Hundert folgende:

		Sauerstoffgehalt.	
Kali	35,91	6,08	11,67
Natron	2,28	0,58	
Kalkerde	6,95	1 95	
Magnesia	7,07	2,73	
Eisenoxyd	1,08	0,33	
Phosphorsäure	40,10	22,97	23,09
Schwefelsäure	1,88	1,12	
Kieselsäure	3,02		
	98,29		

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der oben angeführten, welche nach der Methode der Verkohlung erhalten wurde, so sieht man, dafs die in den Erbsen enthaltene bedeutende Menge der alkalischen Chlormetalle sich verflüchtigt hat; eine sehr kleine Menge des Kalis aus dem Chlorkalium ist mit Phosphorsäure verbunden, und die ganze Menge der Kohlensäure ist verjagt worden. Im Uebrigen ist das Verhältnifs der meisten andern Bestandtheile zu einander, einige kleine Abänderungen abgerechnet, so ziemlich dasselbe, wie das durch die Methode der Verkoklung erhaltene. Der Sauerstoff der Säuren ist auch hier wie dort das Doppelte von dem der Basen.

100 Grm. Erbsenstroh verkohlt, und darauf beim Zutritt der Luft verbrannt, gaben nach Abzug des Sandes und nachdem die Asche mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet worden war, um der Kalkerde die Kohlensäure wieder zuzuführen, welche sie durch das starke Erhitzen verloren haben konnte, 4,461 Grm. Asche, also

bedeutend weniger, als durch die Methode der Verkohlung erhalten worden war.

Das Resultat der Untersuchung war folgendes im Hundert:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	2,31		
Chlornatrium	1,39		
Kali	17,66	2,99	
Kalkerde	32,71	9,18	
Magnesia	8,01	3,09	16,87
Eisenoxyd	2,06	0,61	
Phosphorsäure	11,42	6,40	
Schwefelsäure	0,49	0,29	20,32
Kohlensäure	18,84	13,63	
Kieselsäure	4,46		
	99,35		

Da sich das Erbsenstroh mit weit gröfserer Leichtigkeit und bei weit niedrigerer Temperatur als die Erbsen einäschern liefs, so fand auch keine Verflüchtigung der alkalischen Chlormetalle statt. Dahingegen war eine bedeutende Menge der Kohlensäure durch den Einflufs der Phosphorsäure verflüchtigt worden, weshalb auch der Sauerstoffgehalt der Säuren zu dem der Basen bedeutend geringer ist, als in dem Resultate, das durch die Verkohlungsmethode erhalten wurde.

Aber auch der Gehalt an Kieselsäure ist etwas kleiner, als der bei letzterer Methode ausgefallen. Es hat diefs wohl darin seinen Grund, dafs bei der aufserordentlich leichten Beschaffenheit, die das Skelett des Erbsenstrohs nach dem Einäschern zeigt, etwas Kieselsäure durch den Luftstrom mechanisch fortgerissen wurde.

Wenn wir die angeführten Resultate mit den früher von andern Chemikern erhaltenen vergleichen wollen, so können wir letztere nur mit dem Resultate der Untersuchung vergleichen, bei welchem die totale Einäscherung angewandt worden war, da auch jene auf diese Weise erhalten sind.

Die Analysen von Will und Fresenius, von Bi-

chon, von Thon und von Boussingault[1]) weichen nicht so sehr bedeutend von dem durch Herrn Weber erhaltenen ab. In der Analyse von Bichon und von Thon ist der Natrongehalt sehr bedeutend (12,86 und 10,32 Proc.) während er in den Analysen von Will und Fresenius und von Boussingault übereinstimmender mit der Analyse von Weber zu 3,98 und zu 2,56 Proc. angegeben wird. Das relative Verhältnifs von Kalkerde und von Magnesia variirt sehr; es wäre interessant zu wissen, ob in der That diefs in der Wirklichkeit bei Erbsen, die auf Boden von verschiedener Zusammensetzung wachsen, der Fall ist, oder ob der Mangel an Uebereinstimmung in Fehlern der Analyse seinen Grund hat. Der Gehalt an Schwefelsäure wird in allen Analysen höher angegeben, als ihn Herr Weber gefunden hat. Wenn vielleicht eine Schwefelverbindung in den Erbsen existirte, welche durch die totale Einäscherung sich zu einem schwefelsauren Salze oxydiren könnte, die aber durch das Verkohlen unlöslich im Wasser und selbst in Chlorwasserstoffsäure geworden wäre, und beim Einäschern der ausgelaugten Kohle ein schwefelsaures Salz gebildet hätte, dessen Schwefelsäure aber durch den Ueberschufs der Phosphorsäure verjagt worden wäre, die durch die ausgelaugte Kohle beim Einäschern erzeugt wird, so hätte sich dieser gröfsere Schwefelsäuregehalt auch nach der totalen Einäscherung, die Herr Weber ausgeführt hat, zeigen müssen. Aber obgleich er dadurch einen weit gröfseren Schwefelsäuregehalt erhielt (1,83 Proc.) als durch die Methode der Verkohlung (bei welcher er nur 0,18 Proc. bekommen hatte), so erreicht doch auch jener gröfsere Schwefelsäuregehalt nicht den, der durch die Analyse anderer Chemiker erhalten worden ist.

Die Resultate, die Herr Weber durch die Methode der Verkohlung bei den Erbsen erhalten hat, stimmen hingegen mehr mit denen überein, die Rammelsberg durch eine ähnliche Methode gefunden hat [2]).

1) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 38. S. 22.

2) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 153.

Was die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Erbsenstrohs betrifft, so stimmen die von Herrn Weber erhaltenen Resultate mehr mit denen von Heintz [1]) als mit denen von Rammelsberg.

Beilagen III und IV.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Raps und des Rapsstrohs durch Herrn Weber.

Die zur Analyse angewandte Menge des Rapssaamens betrug 250 Grm., die des Strohs 100 Grm.

Wässriger Auszug.

Er betrug zur Trocknifs abgedampft
beim Saamen 0,576 Grm.
beim Stroh 1,556 -

Die Untersuchung gab folgende Resultate im Hundert:

	Rapssaamen.	Stroh.
Chlorkalium	1,39	3,82
Chlornatrium	—	9,71
Kali	67,88	58,91
Kalkerde	—	0,32
Phosphorsäure	12,84	
Schwefelsäure	2,08	1,86
Kohlensäure	11,11	25,32
Kieselsäure	1,21	1,47
	96,51	100,41

Werden die erhaltenen Bestandtheile zu Salzen berechnet, so bleibt eine sehr grofse Menge von freiem Kali übrig, das in dem zur Trocknifs abgedampften Rückstand als Kalihydrat enthalten war. Weil das Wasser des Kalihydrats nicht unter den Bestandtheilen aufgeführt worden war, ist der scheinbar grofse Verlust entstanden. Bei wenigen Untersuchungen fand sich in dem wässrigen Auszuge der verkohlten organischen Substanz eine so grofse Menge von freiem Kali wie in dem wässrigen Auszuge des verkohlten Raps. Wegen der grofsen Menge des fetten Oels im Saamen entwickelte sich beim Verkohlen eine aufser-

1) Pogg. Ann. Bd. 73, S. 459.

ordentliche grofse Menge von Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle, und hierdurch wurde eine so bedeutende Menge des kohlensauren Kalis in Kali verwandelt. Es ist, wie schon früher bemerkt, bei allen hier beschriebenen Untersuchungen versäumt worden, das Kalihydrat im wäfsrigen Auszuge durch Behandlung mit Kohlensäuregas in kohlensaures Kali zu verwandeln.

Die oben angeführten Bestandtheile zu Salzen berechnet, geben folgende Zusammensetzung:

	Rapssaamen.
$K\,\overline{Cl}$	1,32
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	38,19
$\dot{K}\,\dddot{S}$	4,51
$\dot{K}\,\ddot{C}$	34,89
$\dot{K}^3\,\dddot{Si}$	4,86
$\dot{K}\,\dot{\overline{H}}$	15,10
	98,87

Wird das Kalihydrat als kohlensaures Kali berechnet, so wäre das Gewicht des zur Trocknifs abgedampften wässrigen Auszugs 0,590 Grm. und die Zusammensetzung im Hundert wäre:

Chlorkalium	1,35
Kali	66,28
Phosphorsäure	12,54
Schwefelsäure	2,03
Kohlensäure	16,61
Kieselsäure	1,19
	100,00

oder

$K\,\overline{Cl}$	1,35
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	37,29
$\dot{K}\,\dddot{S}$	4,41
$\dot{K}\,\ddot{C}$	52,20
$\dot{K}^3\,\dddot{Si}$	4,75
	100,00

In

In dem wässrigen Auszuge des verkohlten Strohs war beim Verkohlen kein freies Kali aus dem kohlensauren Kali gebildet worden. Die Bestandtheile dieses Auszugs zu Salzen berechnet geben folgende Zusammensetzung:

$\mathrm{K\,Cl}$	3,82
$\mathrm{Na\,Cl}$	9,71
$\dot{K}\,\dddot{S}$	3,06
$\dot{K}\,\ddot{C}$	79,53
$\dot{K}^2\,\dddot{Si}$	4,46
$\dot{Ca}\,\dddot{S}$	0,77
	101,35

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Die mit Wasser ausgelaugte Kohle des Saamens zeigte beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure keine, die des Strohs hingegen eine sehr starke Kohlensäureentwicklung; daher wurden in dem sauren Auszuge des Strohs, nachdem durch Ammoniak die phosphorsauren Erden ausgefüllt worden waren, in der filtrirten Flüssigkeit grofse Mengen von Kalkerde und von Magnesia gefunden, welche als kohlensaure Salze berechnet wurden.

Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile gab
beim Saamen 2,210 Grm.
beim Stroh 1,805 -

Die Zusammensetzung beider Auszüge im Hundert ist folgende:

	Saamen.	Stroh.
Kali	30,45	—
Natron	4,48	—
Kohlensaure Kalkerde	—	63,38
Kohlensaure Magnesia	—	20,46
Kalkerde	8,06	4,45
Magnesia	14,34	0,46
Eisenoxyd	1,36	2,13
Phosphorsäure	40,63	5,93
Schwefelsäure	0,32	—
Kieselsäure	0,36	3,19
	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des im sauren Auszuge des Saamens durch Ammoniak gefällten Niederschlags der phosphorsauren Salze nach dem Glühen war $\dot{C}a^8 \dddot{\bar{P}} + \dot{M}g^2 \dddot{\bar{P}} + \dddot{\bar{F}}e^2 \dddot{\bar{P}}^3$. Die berechnete Menge der Phosphorsäure in diesem Niederschlage beträgt 34,24 Proc.; die Analyse gab 34,47 Proc. Es bleibt ein Ueberschufs von 6,16 Proc. Phosphorsäure.

Die im sauren Auszuge des Strohs durch Ammoniak gefällten phosphorsauren Salze bestanden nach dem Glühen aus $\dot{C}a^2 \dddot{\bar{P}} + \dot{M}g^2 \dddot{\bar{P}} + \dddot{\bar{F}}e$.

Rückständige Kohle.

Die Menge der Asche der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle betrug

beim Saamen 3,409 Grm.
beim Stroh 0,570 -

Die Zusammensetzung dieser Aschen im Hundert ist folgende:

	Saamen.	Stroh.
Kali	21,50	—
Natron	0,29	—
Kalkerde	15,19	27,53
Magnesia	14,08	13,51
Eisenoxyd	0,46	4,20
Phosphorsäure	45,79	9,29
Schwefelsäure	1,87	—
Kieselsäure	0,82	45,47
	100,00	100,00

Die in der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Asche des Saamens durch Ammoniak gefällten phosphorsauren Salze hatten die Zusammensetzung $\dot{C}a^2 \dddot{\bar{P}} + \dot{M}g^2 \dddot{\bar{P}} + \dddot{\bar{F}}e^2 \dddot{\bar{P}}^3$. Die berechnete Menge der Phosphorsäure hierzu beträgt 44,17 Proc.; die Untersuchung gab 44,10 Proc. Es bleibt ein Ueberschufs von 1,69 Proc. Phosphorsäure, welche in der von den phosphorsauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit enthalten war.

In der sauren Auflösung der Asche der Strohkohle entstand durch Ammoniak nur ein geringer Niederschlag; in der abfiltrirten Flüssigkeit waren noch Kalkerde und Magnesia enthalten.

Die Untersuchung über die unorganischen Bestandtheile im Rapssaamen ergab in ihren drei Theilen folgende Resultate.

Es wurden erhalten aus 250 Grm. des Saamens:

im wässrigen Auszuge des verkohlten Saamens	0,590 Grm.	=	9,50 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Ausz.	2,210 -	=	35,60 -
in der Asche der Kohle . .	3,409 -	=	54,90 -
	6,209 -	=	100,00

Die unorganischen Bestandtheile im Rapssaamen betragen also 2,48 Proc.

Stellt man die gefundenen Bestandtheile aus den drei Theilen der Analyse zusammen, so erhält man im Hundert folgendes Resultat:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	0,13	—	12,86
Kali	28,94	4,90	
Natron	1,75	0,44	
Kalkerde	11,19	2,33	
Magnesia	12,84	4,97	
Eisenoxyd	0,74	0,22	
Phosphorsäure	40,79	22,85	25,15
Schwefelsäure	1,34	0,80	
Kohlensäure	1,58	1,14	
Kieselsäure	0,70	0,36	
	100,00.		

Zwischen den Basen und den Säuren im Rapssaamen findet also dasselbe Verhältnifs wie bei den Erbsen statt. Der Sauerstoffgehalt der Säuren ist doppelt so grofs, wie der der Basen.

Das Rapsstroh gab an unorganischen Bestandtheilen in 100 Grm.:

im wässrigen Auszuge des verkohlten Strohs	1,556	Grm.	= 39,59	Proc.
im chlorwasserstoffsauren Ausz.	1,805	-	= 45,91	-
in der Asche der Kohle . .	0,570	-	= 14,50	-
	3,931		100,00	

Die unorganischen Bestandtheile im Rapsstroh betragen also 3,93 Proc.

Die in den drei Theilen der Untersuchung gefundenen unorganischen Bestandtheile im Rapsstroh sind im Hundert folgende:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	1,48	—	
Chlornatrium	3,79	—	
Kali	23,02	3,90	13,29
Kalkerde	22,47	6,31	
Magnesia	6,72	2,60	
Eisenoxyd	1,57	0,48	
Phosphorsäure	4,07	2,28	27,10
Schwefelsäure	0,76	0,45	
Kohlensäure	27,51	19,90	
Kieselsäure	8,61	4,47	
	100,00.		

Auch in dem Rapsstroh ist wie in dem Erbsenstroh der Sauerstoffgehalt der Säuren das Doppelte der Basen.

Auch beim Raps und beim Rapsstroh wurde nach der allgemein gebräuchlichen Methode eine totale Einäscherung vorgenommen, um die Producte derselben mit denen vergleichen zu können, die durch die Methode der Verkohlung erhalten worden waren.

100 Grm. des Rapssaamens verkohlt, und dann beim Zutritt der Luft verbrannt, hinterliefsen nach Abzug des Sandes 2,392 Grm. Asche, also nur etwas weniger, als die Menge der unorganischen Bestandtheile betrug, die durch die Methode der Verkohlung erhalten worden war. Die Analyse dieser Asche gab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoffgehalt.	
Kali	22,91	3,88	
Kalkerde	17,30	4,85	
Magnesia	15,55	6,01	14,95
Eisenoxyd	0,71	0,21	
Phosphorsäure	41,63	23,88	
Schwefelsäure	0,46	0,27	25,18
Kieselsäure	2,00	1,03	
	100,56		

Der Unterschied zwischen den Resultaten, die durch die beiden verschiedenen Methoden, die der Verkohlung, und die der totalen Einäscherung erhalten wurden, ist hier nicht so auffallend, wie bei den Erbsen, weil im Rapssaamen die Menge der alkalischen Chlormetalle, die sich bei der totalen Einäscherung gänzlich verflüchtigen, nur unbedeutend ist. Aber auch die geringe Menge derselben, welche im Raps enthalten ist, findet sich nicht mehr nach der vollkommenen Einäscherung. Aber aufserdem ist durch die starke Hitze offenbar auch Phosphorsäure und Kali verflüchtigt worden, so wie auch die ganze Menge der Kohlensäure. Der Kieselsäuregehalt ist nach der letzten Untersuchung gröfser gefunden worden, als bei der erstern, vielleicht weil bei dem Rapssaamen der letzten Analyse etwas mehr Sand zersetzt worden ist.

100 Grm. des Rapsstrohs verkohlt, und beim Zutritt der Luft verbrannt, hinterliefsen nach Abzug des Sandes, und nachdem die Asche mit etwas kohlensaurem Ammoniak befeuchtet worden war, um die aus der Kalkerde entwichene Kohlensäure wieder zu ersetzen, 3,412 Grm. Asche, also etwas weniger als das Gewicht der unorganischen Bestandtheile betrug, da nach der Methode der Verkohlung 3,931 Grm. erhalten wurden. Die Zusammensetzung dieser Asche im Hundert war folgende:

		Sauerstoffgehalt.	
Chlorkalium	2,10	—	
Kali	24,95	4,23	
Natron	6,52	1,66	
Kalkerde	32,79	9,19	17,70
Magnesia	5,40	2,09	
Eisenoxyd	1,73	0,53	

		Sauerstoffgehalt.	
Phosphorsäure	4,48	2,51	15,92
Schwefelsäure	1,22	0,63	
Kohlensäure	14,76	10,67	
Kieselsäure	4,08	2,11	
	95,93.		

Es hatte sich eine bedeutende Menge von Kohlensäure verflüchtigt, weshalb auch der Sauerstoffgehalt der Basen sogar gröfser als der der Säuren gefunden wurde. Aber diefsmal war nicht die ganze Menge der alkalischen Chlormetalle durch die Hitze verjagt worden.

Im Allgemeinen stimmen die durch Herrn Weber erhaltenen Resultate der Untersuchung des Rapssaamens mit denen überein, welche Müller [1]), Rammelsberg [2]) und Heintz [3]) erhalten haben.

Vergleicht man die unorganischen Bestandtheile der Erbsen mit denen im Rapssaamen, so unterscheidet sich der wässrige Auszug der verkohlten Erbsen wesentlich von dem des verkohlten Raps durch die grofse Menge der alkalischen Chlormetalle, die im Raps nur in sehr kleiner Menge enthalten sind, dahingegen im Letztern sich mehr phosphorsaures Kali als im erstern findet. Auch der chlorwasserstoffsaure Auszug des verkohlten Raps enthält weit mehr Phosphorsäure als der der Erbsen, wohingegen der anoxydische Theil der Kohle der Erbsen mehr Phosphorsäure giebt, als der des Raps.

Die unorganischen Bestandtheile hingegen im Erbsenstroh und im Rapsstroh sind sich nicht nur, wenn man sie zusammengenommen mit einander vergleicht, merkwürdig ähnlich, sondern auch die Bestandtheile, die bei den einzelnen Theilen der Untersuchung erhalten wurden, ähneln sich untereinander. Die wäfsrigen Auszüge der verkohlten Kräuter wären fast gleich zusammengesetzt, wenn nicht in dem des Erbsenstrohs um so viel mehr Chlorkalium enthalten

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 38, S. 29.
2) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 153.
3) Pogg. Ann. Bd. 73, S. 456.

wäre als im Rapsstroh mehr Chlornatrium enthalten ist. Auch die chlorwasserstoffsauren Auszüge ähneln sich, nur ist in dem des Rapsstrohs eine bedeutend gröfsere Menge von kohlensaurer Magnesia, aber weit weniger Phosphorsäure als im Erbsenstroh, während auch die anoxydischen Theile der beiden Kohlenarten sich dadurch unterscheiden, dafs der des Erbsenstrohs weit mehr Phosphorsäure, aber bei weitem weniger Kalkerde giebt als der des Rapsstrohs.

Beilage V.

Ueber den Kieselsäuregehalt in den Equisetaceen.

Nach dem Verbrennen der Stengel der Equisetumarten bleibt fast reine Kieselsäure zurück, und zwar wie es die mikroskopische Untersuchung zeigt, ganz von der Form der unverbrannten Stengel. Unterwirft man sie aber der Flamme des Löthrohrs, so schmilzt sie auf Kohle zu einer Kugel. Wird sie mit Wasser und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so lösen diese sehr kleine Mengen von alkalischen Salzen, in denen Phosphorsäure enthalten ist, schwefelsaure und phosphorsaure Kalkerde auf; aber reinigt man sie vollständig auf diese Weise, so dafs endlich die Chlorwasserstoffsäure, mit welcher man das Skelett kocht, keine Spur von Kalkerde mehr zeigt, so schmilzt diese gereinigte Kieselsäure nicht mehr vor dem Löthrohre, und zeigt sich fast ganz frei von andern Bestandtheilen. Dennoch aber zeigt sie merkwürdiger Weise bei der mikroskopischen Besichtigung noch vollständig die Textur des unveränderten Stengels. Es findet hier gerade das Nämliche statt, wie es Ehrenberg bei den Infusorien mit Kieselpanzern beobachtet hat, die nach der vollständigen Zerstörung der organischen Materie durchs Verbrennen und Reinigung der geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure noch vollständig die Form der lebenden Thiere behalten.

Nach den Untersuchungen, die Hr. Struve in meinem Laboratorium schon vor längerer Zeit angestellt hat [1]) sind

1) *De Silicia in plantis non nullis.* Berolini, 1835.

die Rückstände der Stengel von drei Species von Equisetum nachdem sie beim Zutritt der Luft verbrannt, und die Asche mit Wasser und Säuren gereinigt worden war, folgendermafsen zusammengesetzt:

	Kieselsäure.	Thonerde.	Kalkerde.	Unreines Manganoxyduloxyd.
Eq. hiemale	97,52	1,7	0,69	
- limosum	94,85	0,99	1,57	1,69.
- arvense	95,43	2,556	1,64	

Eine ähnliche Bewandnifs hat es mit der Epidermis der Stolonen von Calamus Rhodan, welche unter den Namen des spanischen Rohrs eine technische Anwendung haben. Man kann die Epidermis leicht von der Holzsubstanz durch öfters Biegen trennen, wodurch sie in spröden Stücken abspringt. Die Holzsubstanz selbst, wenn sie von der Epidermis befreit ist, hinterläfst nach dem Verbrennen sehr wenig Asche, welche kaum Spuren von Kieselsäure enthält. Die Epidermis hingegen besteht fast aus reiner Kieselsäure. Nach dem Glühen beim Zutritt der Luft wird, wie die Besichtigung mit dem Mikroskop zeigt, die Structur nicht verändert; Chlorwasserstoffsäure löst weder Thonerde, noch andere Basen auf, aufser einer sehr kleinen Menge von Kalkerde. Vor dem Löhrohre schmilzt diese Kieselerde nicht. Nach der Reinigung mit Chlorwasserstoffsäure wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselsäure	99,20
Kalkerde	0,45.
	99,65.

Auch bei der in den Umgebungen von Berlin sich findenden Spongia lacustris findet etwas Aehnliches statt. Wird diese Pflanze beim Zutritt der Luft geglüht, so bleibt eine Kieselsäure zurück, welche unter dem Mikroskop die Structur der Pflanze behalten hat. Auch wenn dieses Skelett vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, wodurch etwas Kalkerde aufgelöst wird, so bleibt die Form. Es hatte dann folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	94,66
Thonerde	1,77
Kalkerde	2,99
	99,42.

Es mufs hierbei bemerkt werden, dafs es sehr unwahrscheinlich ist, dafs das, was in diesen Analysen als Thonerde aufgeführt worden ist, wirklich Thonerde war. Es wurde, nach Abscheidung der Kieselsäure, aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak gefällt, konnte also eben so gut aus phosphorsaurer Kalkerde oder Magnesia bestehen. Thonerde ist bisjetzt in der Asche der Pflanzen noch nicht mit Sicherheit gefunden worden.

Beilagen VI und VII.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Weizens und des Weizenstrohs durch Herrn Weber.

Die zur Analyse angewandte Menge der Weizenkörner betrug 300 Grm., die des Weizenstrohs 100 Grm.

Wäfsriger Auszug.

Die verkohlte Masse des Weizens und des Weizenstrohs erforderte eine nicht sehr lange Zeit, um ausgewaschen zu werden. Der wäfsrige Auszug der Weizenkohle ging beständig trübe und von schleimiger Beschaffenheit durchs Filtrum. Die organische Materie schien nicht ganz vollständig zerstört worden zu seyn, denn als die Flüssigkeit abgedampft, und der trockne Rückstand geglüht wurde, schwärzte er sich und setzte beim Auflösen in Wasser Kohle ab. Es ist diese nicht vollständige Zerstörung der organischen Substanz dem grofsen Amylumgehalt der Weizenkörner zuzuschreiben. Denn es ist bekannt, wie schwer es hält, eine etwas grofse Menge von Amylum durch die ganze Masse hindurch vollständig zu verkohlen, besonders bei nicht sehr erhöhter Temperatur. Man findet oft, dafs der innere Kern noch meistentheils wenig zerstört und nur braun gefärbt ist.

Der wäfsrige Auszug des verkohlten Weizenstrohs war eine vollkommen klare Flüssigkeit, die aber während des Abdampfens starke Häute von Kieselsäure absetzte.

Das Gewicht der zur Trocknifs gebrachten wäfsrigen Auszüge betrug

bei dem Weizen	1,413	Grm.
bei dem Weizenstroh	1,216	-

Die Resultate der Untersuchung waren im Hundert folgende:

	Weizen.	Weizenstroh.
Chlorkalium	—	48,09
Chlornatrium	27,05	2,84
Kali	33,64	2,17
Natron	6,37	—
Schwefelsäure	—	2,34
Phosphorsäure	31,72	—
Kieselsäure	—	44,58
	98,78.	99,92.

Die wäfsrigen Auszüge des Weizens und des Weizenstrohs enthalten nicht die kleinsten Mengen von kohlensauren Alkalien, wodurch sie sich wesentlich von den wäfsrigen Auszügen der Erbsen und des Rapses und des Strohs beider unterscheiden. Dahingegen ist in dem wäfsrigen Auszuge des Weizenstrohs eine sehr bedeutende Menge von Chlorkalium und von Kieselsäure enthalten. Die Anwesenheit der letzteren ist im hohen Grade auffallend. Es ist mir nicht klar, wodurch eine so grofse Menge der Kieselsäure im Wasser auflöslich wurde. Bei der Temperatur, welche bei der Verkohlung des Weizenstrohs angewandt wurde, konnte durch die Kieselsäure nicht Chlorwasserstoffsäure aus den alkalischen Chlormetallen mit Hülfe von Wasser ausgetrieben worden seyn, zumal da im wäfsrigen Auszuge aufser den alkalischen Chlormetallen nur eine geringe Menge von schwefelsaurem Kali und sonst keine Kaliverbindung gefunden wurde, und ebenso wenig im chlorwasserstoffsauren Auszuge, und auch selbst nicht in der eingeäscherten Kohle Alkalien nachgewiesen werden

konnten. — Es mufs sich unter gewissen Verhältnissen eine im Wasser lösliche Verbindung von Chlorkalium und Kieselsäure bilden können. Beim Abdampfen des wäfsrigen Auszugs des verkohlten Weizenstrohs schied sich die Kieselsäure als Häute ab, die beim Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure sich nicht veränderten. Diese Häute, die auch bei der Besichtigung mit dem Mikroskope keine regelmäfsige Structur zeigten, bestanden aus reiner Kieselsäure, denn sie lösten sich vollständig in Fluorwasserstoffsäure auf; die Lösung gab beim Abdampfen keinen feuerbeständigen Rückstand.

In dem wäfsrigen Auszuge des verkohlten Weizens sind Kali und Natron mit der Phosphorsäure als ^{b} phosphorsaure Salze verbunden. Die Menge der Phosphorsäure, die der Berechnung nach dazu nöthig ist, beträgt 32,72 Proc.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Die durch Wasser erschöpfte Kohle des Weizens und des Weizenstrohs zeigten beide beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure nicht die mindeste Kohlensäureentwickelung.

Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug

beim Weizen	1,687	Grm.
beim Weizenstroh	0,474	-

Die Zusammensetzung beider Auszüge im Hundert ist folgende:

	Weizen.	Weizenstroh.
Kali	14,40	—
Natron	1,66	—
Kalkerde	4,33	46,83
Magnesia	22,35	10,56
Eisenoxyd	1,72	2,96
Phosphorsäure	54,77	33,54
Kieselsäure	0,77	6,11
	100,00.	100,00.

Alle Basen im chlorwasserstoffsauren Auszuge des verkohlten Weizens bilden mit der Phosphorsäure phosphorsaure Salze. Die diesen Salzen entsprechende Menge von Phosphorsäure beträgt 57,20 Proc.; die Untersuchung gab nur 54,77 Proc. Es ist möglich, dafs beim Ausziehen der Kohle mit Wasser noch eine kleine Menge von Chlormetallen durch das Auflösungsmittel nicht aufgesöst worden war.

Im chlorwasserstoffsauren Auszuge des verkohlten Strohs bestand der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag aus $\dot{Ca}^8 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}{}^3 + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{Fe}}{}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}{}^3$; die hierzu gehörige Menge von Phosphorsäure beträgt 34,60 Proc.; die Analyse gab 33,54 Proc. In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit waren noch geringe Mengen von Kalkerde und Magnesia enthalten, wohl mehr als durch das Chlorammonium von den phosphorsauren Erdsalzen aufgelöst erhalten werden kann. Sie waren an Kohlensäure gebunden, obgleich, wie schon oben angeführt, keine deutliche Entwicklung von Kohlensäure beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure bemerkt werden konnte.

Rückständige Kohle.

Die Menge der Asche der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle betrug

beim Weizen	0,740	Grm.
beim Weizenstroh	2,135	-

Die Zusammensetzung dieser Asche im Hundert ist folgende:

	Weizen.	Weizenstroh.
Kali	22,70	—
Kalkerde	7,30	1,97
Magnesia	9,86	0,66
Eisenoxyd	1,76	1,13
Phosphorsäure	54,05	1,54
Kieselsäure	4,33	94,70
	100,00.	100,00.

Wenn man die Basen in der Asche der Weizenkohle zu [b]phosphorsauren Salzen berechnet, so bleibt noch ein Ueberschufs an Phosphorsäure, die zum Theil [a]phosphorsaure Salze gebildet hat. Die Basen erfordern 44,19 Proc. Phosphorsäure, um [b]phosphorsaure Salze zu bilden.

In der Asche des Strohs war der Hauptbestandtheil Kieselsäure. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Asche gab mit Ammmoniak einen Niederschlag, der aus $\dot{C}a^8 \dddot{P}^3 + \dot{M}g^2 \dddot{P} + \dddot{F}e$ bestand. In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit waren noch geringe Mengen von Kalkerde und Magnesia, vielleicht mehr, als der Auflöslichkeit der phosphorsauren Erden in einer Salmiakauflösung entspricht.

Die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in den Weizenkörnern ergab in ihren drei Theilen folgende Resultate.

Es wurden erhalten aus 300 Grm. des Weizens:

im wäfsrigen Auszuge des verkohlten Weizens .	1,413 Grm.	= 36,80 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	1,687 -	= 43,93 -
in der Asche der Kohle	0,740 -	= 19,27 -
	3,840.	100,00.

Die unorganischen Bestandtheile im Weizen betragen also 1,28 Proc.

Die Menge der anoxydischen Substanz im Weizen ist also weit geringer als in den Erbsen und im Rapse. Während sie bei den Erbsen 55,36 Proc. und beim Raps 54,90 Proc. von den unorganischen Substanzen ausmacht, beträgt sie beim Weizen nur 19,27 Proc.

Sämmtliche unorganische Bestandtheile im Weizen aus den verschiedenen Theilen der Analyse gaben folgende Zusammenstellung im Hundert:

		Sauerstoff.	
Chlornatrium	10,00		
Kali	23,18	3,83	9,30
Natron	3,09	0,76	
Kalkerde	3,33	0,83	
Magnesia	11,75	3,54	
Eisenoxyd	1,11	0,34	
Phosphorsäure	46,36	25,97	
Kieselsäure	1,18		
	100,00.		

Der Sauerstoff der Basen verhält sich zu dem der Phosphorsäure nahe wie 2 : 5. Wir haben auch gesehen, dafs die phosphorsauren Salze, die in den verschiedenen Theilen der Analyse erhalten waren, pyrophosphorsaure Salze waren.

Das Weizenstroh gab an unorganischen Bestandtheilen in 100 Grm.:

im wäfsrigen Auszuge des verkohlten Weizenstrohs	1,216 Grm.	=	31,79 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	0,474 -	=	13,39 -
in der Asche der Kohle .	2,135 -	=	55,82 -
	3,825.		100,00.

Die unorganischen Bestandtheile im Weizenstroh betragen also 3,825 Proc.

Sämmtliche unorganische Bestandtheile im Weizenstroh gaben folgende Zusammenstellung im Hundert:

		Sauerstoff.	
Chlorkalium	15,13		
Chlornatrium	0,89		
Kali	0,68	0,11	3,00
Kalkerde	6,93	1,94	
Magnesia	1,69	0,65	
Eisenoxyd	0,99	0,30	
Phosphorsäure	5,05	2,82	3,28
Schwefelsäure	0,74	0,44	
Kieselsäure	67,90		
	100,00.		

Die Resultate der Untersuchung des Weizens des Hrn. Weber stimmen mit denen von Will und Fresenius erhaltenen, weniger mit denen von Schmidt überein, weichen aber sehr von denen von Bichon ab, der eine sehr grofse Menge von Natron und nur eine kleine von Kali gefunden hat. In allen diesen Analysen aber finden sich keine alkalischen Chlormetalle, was der Methode der totalen Einäscherung zuzuschreiben ist [1]).

Die unorganischen Bestandtheile des Weizens unterscheiden sich von denen des Raps durch den gröfseren Gehalt an alkalischen Chlormetallen, die im Rapse fast ganz fehlen, in den Erbsen hingegen enthalten sind. Sonst kommen sie in den drei Saamen darin überein, dafs sie alle aus phosphorsauren Alkalien und Erden bestehen.

Die unorganischen Bestandtheile im Weizenstroh unterscheiden sich von denen des Erbsen- und des Rapsstrohs durch den aufserordentlich grofsen Gehalt an Kieselsäure, der in dem Stroh aller Gräser sehr bedeutend ist, und aufserdem noch durch den bedeutenden Gehalt an alkalischen Chlormetallen, und den gänzlichen Mangel an kohlensauren Salzen.

Es gehört, aber nur scheinbar, wie schon oben erwähnt worden ist, das Weizenstroh zu den meroxydischen Substanzen. Zieht man aber den grofsen Gehalt an Kieselsäure, welche als völlig oxydirt im Stroh angenommen werden mufs, von den anoxydischen Bestandtheilen ab, so bleibt nur eine so geringe Menge derselben übrig, dafs wir das Weizenstroh eine fast teleoxydische Substanz nennen können.

Beilage VIII.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Ochsenbluts durch Herrn Weber.

Das Blut wurde ohne das Serum von dem Kuchen zu trennen, auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

1) Journ. für prakt. Chem. Bd. 38. S. 40.

Wäfsriger Auszug.

Das verkohlte Blut liefs sich aufserordentlich schwer durch Wasser ausziehen. Diefs ist fast immer der Fall, wenn in der verkohlten Masse die Menge der alkalischen Chlormetalle sehr bedeutend ist. Es mufste das Auswaschen der verkohlten Masse vierzehn Tage hintereinander fortgesetzt werden, aber dennoch gab das Waschwasser nach dieser Zeit noch eine, wiewohl höchst schwache Opalisirung mit salpetersaurem Silberoxyd bei einem Zusatz von Salpetersäure.

Das Gewicht des zur Trocknifs abgedampften wäfsrigen Auszugs der verkohlten Masse einer nicht gewogenen Menge des Oc senbluts betrug 3,920 Grm. Diese waren im Hundert folgendermafsen zusammengesetzt:

Chlornatrium	59,31
Natron	14,67
Kali	11,91
Phosphorsäure	0,53
Schwefelsäure	0,36
Kohlensäure	13,01
	99,79.

Diese Bestandtheile können zu folgenden Salzen gepaart werden.

Na Cl	59,31
$\dot{K}\,\dddot{S}$	0,78
$\dot{K}^3\,\dddot{\overline{P}}$	1,58
$\dot{K}\,\ddot{C}$	15,31
$\dot{Na}\,\dot{C}$	19,67
$\dot{Na}\,\dot{\overline{H}}$	4,05
	100,70.

Die kleine Menge des freien Alkali's, welche von der Einwirkung der Kohle auf kohlensaures Alkali herrührt, und das als Natronhydrat berechnet worden ist, hätte wohl besser als kohlensaures Alkali berechnet werden sollen.

Chlor-

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Das Gewicht des zur Trocknifs abgedampften Auszugs betrug 0, 533 Grm.; die Summe der gefundenen Bestandtheile aber nur 0,389 Grm. Die Untersuchung gab folgende Bestandtheile:

Natron	41,39
Kali	12,60
Kalkerde	6,95
Magnesia	4,10
Eisenoxyd	21,60
Phosphorsäure	13,36
	100,00.

Sehr auffallend ist die grofse Menge des Alkalis in diesem chlorwasserstoffsauren Auszuge. Sie ist viel zu bedeutend, um die Annahme zu gestatten, dafs die Alkalien in Verbindung mit Phosphorsäure mit den phosphorsauren Erdsalzen im Wasser unlösliche Doppelsalze hätten bilden können. Auch reicht die Menge der gefundenen Phosphorsäure gerade hin, um mit der Kalkerde $\dot{\mathrm{Ca}}^{8}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^{3}$, und mit Magnesia $\dot{\mathrm{Mg}}^{2}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ zu bilden. Die berechnete Menge hierzu beträgt 13,62 Proc.; die gefundene Menge ist 13,36 Proc. Wahrscheinlich sind die Alkalien als Chlormetalle in der mit Wasser ausgewaschenen verkohlten Masse enthalten gewesen, und der Einwirkung des Wassers entgangen. Es ist diefs um so mehr zu vermuthen, als die Summe der gefundenen Bestandtheile im chlorwasserstoffsauren Auszuge, wenn die Alkalien als solche darin angenommen werden, nur 0,389 Grm. betrug, die unmittelbare Bestimmung des zur Trocknifs abgedampften Auszugs aber 0,533 Grm. ergab

Rückständige Kohle.

Die Menge der Asche der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle betrug 2,128 Grm. Sie war im Hundert zusammengesetzt aus:

Kali	7,94
Natron	47,22
Kalkerde	4,09
Magnesia	1,46
Eisenoxyd	16,69
Phosphorsäure	18,37
Schwefelsäure	0,61
Kieselsäure	3,62
	100,00.

Der Gehalt an Phosphorsäure ist zu gering, um mit den Erden und Alkalien phosphorsaure Salze zu geben; noch weniger kann das Eisenoxyd als an Phosphorsäure gebunden angenommen werden.

Die Gewichtsmengen der durch die verschiedenen Theile der Untersuchung erhaltenen unorganischen Bestandtheile im Ochsenblute sind folgende:

im wäſsrigen Auszuge des verkohlten Bluts	3,920	Grm. =	60,90
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	0,389	-	6,04
in der Asche der Kohle . . .	2,128	-	33,06
	6,437		100,00.

Die Gewichtsmengen sämmtlicher unorganischer Bestandtheile im Blute im Hundert sind folgende:

		Sauerstoff.	
Chlornatrium	36,16		
Natron	27,08	6,92	10,58
Kali	10,66	1,80	
Kalkerde	1,77	0,49	
Magnesia	0,73	0,28	
Eisenoxyd	6,84	1,09	
Phosphorsäure	7,21	4,03	10,62
Schwefelsäure	0,42	0,25	
Kohlensäure	7,94	5,73	
Kieselsäure	1,19	0,61	
	100,00.		

Die Resultate der Untersuchung des Herrn Weber

stimmen nicht mit denen, die Herr Verdeil erhalten hat [1]). Auch die Analysen von Enderlin [2]), der aber nicht das Ochsenblut der Untersuchung unterworfen hat, sind damit nicht gut in Uebereinstimmung zu bringen. Kieselsäure ist schon früher von Henneberg im Hühnerblute [3]) angegeben worden, aber bei einer Wiederholung der Untersuchung nicht wieder gefunden [4]).

Das Blut ist eine meroxydische Substanz. Der teleoxydische Theil im Blut ist nur scheinbar gröfser, als der anoxydische, da im erstern eine so grofse Menge von alkalischen Chlormetallen enthalten ist, die wohl eigentlich nicht zum teleoxydischen Theile gerechnet werden dürfen.

Man hat schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dafs die unorganischen Bestandtheile des Blutes wesentlich mit denen mehrerer Saamen, namentlich der Hülsenfrüchte und der Getreidearten übereinstimmen. Diefs ist indessen doch nur zum Theil wahr. Wir haben gesehen, dafs die unorganischen Bestandtheile des Weizens fast nur, abgesehen von einem bedeutenden Gehalt an Chlornatrium, aus pyrophosphorsauren Salzen bestehen. Die unorganischen Bestandtheile der Erbsen und des Rapses, welche hinsichtlich des Gehaltes an alkalischen Chlormetallen von einander abweichen, stimmen doch im Allgemeinen darin überein, dafs der Sauerstoff sämmtlicher Basen ungefähr halb so grofs ist, als der der Säuren. In den unorganischen Bestandtheilen des Blutes aber sind die Basen mit weit geringeren Mengen von Säuren verbunden, so dafs der Sauerstoff der Basen dem der Säuren ungefähr gleich ist. Es ist besonders eine weit geringere Menge von Phosphorsäure bei einer bedeutenderen Menge von Eisenoxyd im Blut, als in den Saamen der Hülsenfrüchte und der Getreidearten.

1) Liebigs Ann. Bd. 69, S. 89.
2) Ebend. Bd. 67, S. 304.
3) Ebend. Bd. 61, S. 255.
4) Ebend. Bd. 66, S. 112.

Beilage IX.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des Pferdefleisches durch Herrn Weber.

Es wurden die Muskeln des Vorderarms von einem magern Pferde angewandt. Sie waren unmittelbar nach der Tödtung des Thieres ganz frisch und noch warm von allem Blute auf das Sorgfältigste durch Herrn Gurlt auf der hiesigen Thierarzneischule gereinigt worden. Die Reinigung geschah durch Einsprützung erst von lauwarmen, dann von kaltem destillirtem Wasser in die arteria brachialis, so lange, bis das Wasser vollkommen ungefärbt aus den Venen herausdrang.

Das Fleisch wurde erst so lange erhitzt, bis das Wasser so viel wie möglich verjagt war, und dann auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

Wäfsriger Auszug.

Das Gewicht des bis zur Trocknifs abgedampften wäfsrigen Auszugs, in welchem keine kohlensaure Alkalien enthalten waren, betrug 3,090 Grm. Er war im Hundert zusammengesetzt aus:

Chlornatrium	3,43
Kali	48,19
Natron	5,18
Phosphorsäure	41,68
Schwefelsäure	0,71
	99,19.

Diese Bestandtheile geben folgende Salze

$Na\,Cl$	3,43
$\dot{K}^2\,\dddot{P}$	83,27
$\dot{Na}^2\,\dddot{P}$	11,10
$\dot{K}\,\dddot{S}$	1,52
	99,32.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug

1,262 Grm. Die Untersuchung gab folgende Zusammensetzung:

Kali	26,47
Natron	4,36
Kalkerde	6,02
Magnesia	12,20
Eisenoxyd	3,96
Phosphorsäure	46,99
	100,00.

Wenn man annimmt, dafs die Phosphorsäure pyrophosphorsaure Salze mit den Basen bildet, so erhält man folgendes berechnetes Resultat:

$\dot{Ca}^2 \dddot{P}$	13,64
$\dot{Mg}^2 \dddot{P}$	33,27
$\dddot{Fe}^2 \dddot{P}^3$	1,22
$\dot{Ka}^2 \dddot{P}$	30,14
$\dot{K}$	9,28
$\dot{Na}$	4,45
	100,00.

Nimmt man aber an, dafs die Alkalien gemeinschaftlich mit den Erden, die Magnesia ausgenommen, phosphorsaure Salze bilden, so ist das Resultat folgendes:

$\dot{K}^3 \dddot{P}$	39,82
$\dot{Na}^3 \dddot{P}$	7,66
$\dot{Ca}^3 \dddot{P}$	11,35
$\dot{Mg}^2 \dddot{P}$	33,27
$\dddot{Fe} \dddot{P}$	7,50
	99,60.

Die Menge der Phosphorsäure, welche der Berechnung nach erforderlich ist, beträgt 46,61 Proc. Die Analyse gab 46,99 Proc.

Rückständige Kohle.

Die Menge der Asche der durch Auflösungsmittel er-

schöpften Kohle betrug 2,866 Grm. Sie war im Hundert folgendermaſsen zusammengesetzt:

Kali	36,64
Natron	4,71
Kalkerde	1,88
Magnesia	4,36
Eisenoxyd	0,76
Phosphorsäure	51,65
	100,00.

Der in der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak erzeugte Niederschlag bestand nach dem Glühen aus $\dot{C}a^2 \dddot{\overline{P}} + \dot{M}g^2 \dddot{\overline{P}} + \dddot{F}e$. Die dazu erforderliche Menge von Phosphorsäure beträgt 9,87 Proc.; die Analyse gab genau dieselbe Quantität. Die übrig bleibenden 41,79 Proc. Phosphorsäure sind weder ganz als pyrophosphorsaure, noch als metaphosphorsaure Salze mit den Alkalien verbunden gewesen. Für den erstern Fall ist die Menge dieser Phosphorsäure zu groſs, für den letztern Fall zu klein.

Die Gewichtsmengen der durch die Untersuchung erhaltenen unorganischen Bestandtheile im Pferdefleisch sind folgende:

im wäſsrigen Auszuge des verkohlten Fleisches . . .	3,090 Grm.	= 42,81 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	1,262 -	= 17,48 -
in der Asche der Kohle .	2,866 -	= 39,71 -
	7,218	100,00.

Die Gewichtsmengen sämmtlicher unorganischer Bestandtheile im Pferdefleische im Hundert sind folgende:

		Sauerstoff.	
Chlornatrium	1,47	—	
Kali	39,95	6,77	10,31
Natron	4,86	1,24	
Kalkerde	1,80	0,50	
Magnesia	3,88	1,50	
Eisenoxyd	1,00	0,30	
Phosphorsäure	46,74	26,19	26,36
Schwefelsäure	0,30	0,17	
		100,00.	

Der Sauerstoff der Basen verhält sich zu dem der Phosphorsäure wie 2:5. Die unorganischen Bestandtheile im Ganzen haben also ganz die Zusammensetzung der pyrophosphorsauren Salze.

In dieser Hinsicht hat die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile des Fleisches die gröfste Analogie mit denen des Weizens, und weicht nur durch eine weit geringere Menge von alkalischen Chlormetallen ab.

Wie das Blut, so scheint auch das Fleisch eine meroxydische Substanz zu sein. Obgleich aber Fleisch und Blut hinsichtlich ihrer organischen Bestandtheile in chemischer Hinsicht nahe stehen, so haben sie doch hinsichtlich ihrer unorganischen Bestandtheile wenig Aehnlichkeit miteinander.

Wasser und Chlorwasserstoffsäure ziehen bedeutende Mengen von phosphorsauren Salzen aus dem verkohlten Fleische. Aus dem verkohlten Blute hingegen wird zwar durch Wasser auch eine bedeutende Menge von Salzen ausgezogen; diese bestehen aber fast nur aus alkalischen Chlormetallen und aus kohlensauren Alkalien mit nur sehr geringen Mengen von schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien. Was den chlorwasserstoffsauren Auszug der durch Wasser erschöpften Blutkohle betrifft, so enthält derselbe so wenige Bestandtheile, dafs man füglich annehmen kann, dieselben rühren theils von einem nicht ganz vollständigen Auswaschen durch Wasser her, theils auch davon, dafs bei der Verkohlung des Bluts der Zutritt der Luft nicht ganz vollständig abgehalten und eine geringe Menge des anoxydischen Theils des Bluts oxydirt worden sey.

Ist diefs der Fall, und nimmt man an, dafs die alkalischen Chlormetalle und die kohlensauren Alkalien nicht zu denjenigen Bestandtheilen des Bluts gehören, deren unorganische Theile aus phosphorsauren Salzen im oxydirten und desoxydirten Zustande bestehen, so würden diese Bestandtheile des Bluts die phosphorsauren Salze in einem ganz desoxydirten Zustande enthalten. Es sind diefs vielleicht die Proteïnsubstanzen des Bluts, die sich dann von

denen des Fleisches dadurch unterscheiden würden, dafs jene anoxydische, diese meroxydische Körper sind.

In Zukunft wird man vielleicht die Namen anoxydische, meroxydische und teleoxydische Substanzen nur auf die Körper beziehen, deren unorganische Bestandtheile wesentlich aus phosphorsauren Salzen im desoxydirten, theilweise oxydirten und ganz oxydirten Zustande bestehen. Dann wird man das Blut eine anoxydische, das Fleisch jedenfalls aber eine meroxydische Substanz nennen.

Beilagen X und XI.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in den festen und flüssigen Excrementen des Menschen durch Herrn Fleitmann.

Die Zusammensensetzung der Asche der Faeces und des Harnes wird nach der Verschiedenheit der genossenen Speisen verschieden seyn. Diefs mufs besonders von der Analyse der Faeces gelten, auf deren Natur und Beschaffenheit nicht nur die Quantität der genossenen Nahrung, sondern auch die Lebensweise des Individuums, von dem sie stammen, von Einflufs ist. Eine vereinzelte Analyse der Asche des einen oder des andern Excrements bei welcher zugleich keine Vergleichung mit den unorganischen Bestandtheilen in der Nahrung stattfinden kann, mufs im Allgemeinen nur von geringem physiologischen Interesse seyn, aber sie kann uns doch über das Verhältnifs der völlig oxydirten zu den nicht oxydirten unorganischen Bestandtheilen belehren.

Aber eine vergleichende Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Faeces und des Harnes kann uns belehrende Aufschlüsse über die Quantitäten in beiden geben, wenn sie in den Excrementen bestimmt werden, die in einem und demselben Zeitraum aus dem Körper entleert werden. Eine solche Vergleichung ist meines Wissens nach noch nicht angestellt, und sie hat, wie wir sehen werden, ein überraschendes Resultat gegeben. Man wird die in einem gewissen Zeitraum entleerten flüssigen und festen Excre-

mente um so eher als sich wirklich entsprechend zu betrachten berechtigt seyn, je gröfser dieser Zeitraum ist. Die gleichzeitig entleerten Excremente von einer kurzen Zeit werden ganz verschiedenen Speisen angehören.

Es wurden deshalb die während vier Tage gleichzeitig entleerten Excremente der einen und der andern Art von einem gesunden jungen Manne, von 20 Jahren, behutsam gesammelt. Derselbe führte während der Dauer des Versuchs eine sehr mäfsige Diät, wählte zu seiner Nahrung hauptsächlich Fleischspeisen und möglichst wenig vegetabilische Substanzen. Er enthielt sich des Genusses geistiger Getränke, nahm überhaupt während der Zeit wenig Flüssigkeit zu sich, und machte sich viel körperliche Bewegung.

Untersuchung der festen Excremente.

Die Menge derselben, bei 100° C. getrocknet, betrug nur 104,10 Grm. Sie wurden auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

Wäfsriger Auszug.

Derselbe zur Trocknifs abgedampft, gab einen Rückstand von 1,933 Grm. Er bestand im Hundert aus:

Chlornatrium	3,15
Chlorkalium	0,37
Kali	27,81
Kalihydrat	54,18
Phosphorsäure	6,75
Schwefelsäure	1,57
Kieselsäure	0,52
Kohlensäure	5,65
	100,00.

Die grofse Menge des Kalihydrats ist durch Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Alkali erzeugt worden.

Als Salze berechnet erhält man folgende Zusammenstellung:

$Na\,\overline{Cl}$	3,15
$K\,\overline{Cl}$	0,37
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	20,13
$\dot{K}\,\dddot{S}$	3,41
$\dot{K}\,\dddot{Si}$	1,05
$\dot{K}\,\ddot{C}$	17,71
$\dot{K}\,\overline{H}$	54,18
	100,00.

Bei der Verkohlung keiner organischen Substanz, selbst nicht bei der des Rapses, ist eine so grofse Menge von Kalihydrat im wäfsrigen Auszuge der verkohlten Masse gefunden worden, wie bei dieser Untersuchung. Eine Kohlensäure-Bestimmung von einem Theile des wäfsrigen Auszugs, nachdem sie längere Zeit der Luft ausgesetzt worden war, gab 21,19 Proc. Kohlensäure. Wäre alles freie Kali mit Kohlensäure verbunden gewesen, so hätten 26,82 Proc. erhalten werden müssen.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Chlorwasserstoffsäure löste aus der verkohlten Masse eine beträchtliche Menge von Salzen auf, bei weitem mehr, als das Wasser. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug 6,493 Grm.

Die Zusammensetzung im Hundert ist:

Kali	10,22
Natron	1,06
Kalkerde	31,32
Magnesia	13,98
Phosphorsäure	41,69
Schwefelsäure	0,18
Kieselsäure	0,23
Eisenoxyd	1,32
	100,00 oder

$\dot{Ca}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	56,98
$\dot{K}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	15,38
$\dot{Na}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,87
$\dot{Mg}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	18,30
$\dot{Ca}\,\dddot{S}$	0,31
$\dot{Ca}\,\dddot{Si}$	0,36
$\dot{Mg}$	5,48
$\dddot{Fe}$	1,32
	100,00.

Die Magnesia mufs wohl als kohlensaure Magnesia in der verkohlten Masse enthalten gewesen seyn.

Rückständige Kohle.

Diese gab beim Einäschern noch einen beträchtlichen Rückstand, dessen Hauptbestandtheil aber Sand war, der als solcher schon in den Excrementen und gröfstentheils auch wohl in den genossenen Nahrungsmitteln existirte. Aufserdem aber hatte der Jüngling beim Spazierengehen während heifser und trockner Sommertage in den Gefilden in der Nähe von Berlin, deren Sand durch einen leisen Wind leicht bewegt wird, sandigen Staub einschlucken müssen, der durch den Körper geführt, in den Excrementen sich wiederfand.

Der eingeäscherte Rückstand betrug 1,996 Grm. Er bestand im Hundert aus:

Kali	4,83
Natron	0,42
Kalkerde	9,66
Magnesia	10,24
Eisenoxyd	6,61
Phosphorsäure	19,61
Schwefelsäure	3,77
Kieselsäure	6,25
Sand	38,61
	100,00.

Berechnet man diese Bestandtheile zu Salzen, so erhält man:

$\dot{K}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	7,25
$\dot{Na}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,77
$\dot{Ca}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	12,78
$\dot{Mg}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	20,66
$\dot{Ca} \dddot{S}$	6,45
$\dot{Mg}$	0,62
$\dddot{Fe}$	6,61
$\dddot{Si}$	6,25
Sand	38,61
	100,00.

In den Excrementen sind also die phosphorsauren Salze als ^{3}phosphorsaure enthalten, und es sind immer so viel Basen vorhanden, daſs drei Atome derselben mit einem der Phosphorsäure verbunden sind.

In dem wäſsrigen Auszuge ist die gröſste Menge des Kali's mit Kohlensäure verbunden, oder vielmehr als freies Kali vorhanden gewesen, in den Excrementen selbst aber war das Alkali mit einer organischen Substanz verbunden, die die Rolle einer Säure vertrat. Da die festen Excremente vorzugsweise die oxydirten Salze wegführen, welche im Wasser nicht löslich sind, während der Harn die im Wasser löslichen Salze mit sich nimmt, so sind in dem chlorwasserstoffsauren Auszuge der verkohlten Masse die meisten unorganischen Bestandtheile der festen Excremente enthalten. Die durch Auflösungsmittel erschöpfte verkohlte Masse der Excremente hinterlieſs zwar bei der Einäscherung einen nicht ganz unbedeutenden Rückstand, dessen Hauptbestandtheil indessen Sand und Kieselsäure war, die als solche schon in den Excrementen existirten. Die übrigen Bestandtheile der Asche der Kohle müssen durch die Oxydation entstanden seyn. Es ist besonders die groſse Menge von phosphorsaurer Magnesia in dieser Asche bemerkenswerth.

Man ersieht aber, wie gering die Menge der unorganischen Bestandtheile in den Excrementen ist, welche im nicht oxydirten Zustand darin enthalten sind, und es ist sehr wahrscheinlich dafs diese wenigstens gröfstentheils von nicht völlig verdauten Nahrungsmitteln herrühren können. Diesem Umstande allein ist es daher wohl zuzuschreiben, dafs die untersuchten festen Excremente nicht eine vollkommene teleoxydische Substanz waren.

Ein merkwürdiger Umstand ist die geringe Menge der Natronsalze gegen die der Kalisalze. Es ist bekannt, dafs in der Galle gerade das umgekehrte Verhältnifs stattfindet. Man kann wenigstens weiter unten ersehen, dafs die Menge der Kalisalze in der Galle sehr gering ist. Das Natron der Galle geht daher nicht durch die festen Excremente, sondern durch den Harn ab, was sehr merkwürdig zu seyn scheint.

Berechnet man die Menge aller unorganischen Bestandtheile in den Excrementen, welche durch die drei Operationen erhalten wurden, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Chlorkalium	0,07
Chlornatrium	0,58
Kali	12,44
Kalihydrat	10,05
Natron	0,75
Kalkerde	21,36
Magnesia	10,67
Eisenoxyd	2,09
Phosphorsäure	30,98
Schwefelsäure	1,13
Kieselsäure	1,44
Kohlensäure	1,05
Sand	7,39
	100,00.

Bei dieser Zusammenstellung hätte wohl für das Kalihydrat ein Aequivalent von kohlensaurem Kali gesetzt wer-

den müssen, da das Kalihydrat offenbar durch Zesetzung des kohlensauren Kalis entstanden ist.

Vereinigt man die Basen mit den Säuren so ist die Zusammenstellung folgende:

$K\,\bar{Cl}$	0,07
$Na\,\bar{Cl}$	0,58
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	14,70
$\dot{Na}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	1,32
$\dot{Ca}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	37,95
$\dot{Mg}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	15,36
$\dot{K}\,\dddot{S}$	0,63
$\dot{K}\,\dddot{Si}$	0,20
$\dot{Ca}\,\dddot{S}$	1,43
$\dot{Ca}\,\dddot{Si}$	0,23
$\dot{K}\,\ddot{C}$	3,28
$\dot{K}\,\dot{\bar{H}}$	10,05
$\dddot{\bar{Fe}}\,\dddot{Si}$ (?)	3,28
$\dot{Mg}$	3,53
Sand	7,39
	100,00.

Untersuchung des Harns.

Die Masse des abgedampften Harns, bei 100° C. getrocknet, konnte schwer dem Gewichte nach bestimmt werden. Sie wurde daher auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

Wäſsriger Auszug.

Dieser enthält die allergröſste Menge der unorganischen Bestandtheile des Harns. Sie betrug von dem Harne, der während der vier Tage aus dem Körper entleert wurde, nicht weniger als 54,148 Grm. Diese waren im Hundert zusammengesetzt aus:

Chlornatrium	62,78
Chlorkalium	9,89
Kali	15,40
Magnesia	0,32
Phosphorsäure	8,92
Schwefelsäure	2,69
	100,00.

oder aus:

$\mathrm{Na}\,\mathrm{Cl}$	62,78
$\mathrm{K}\,\mathrm{Cl}$	9,89
$\dot{K}\,\dddot{S}$	5,87
$\dot{K}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	16,12
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	4,55
$\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	0,42
$\dot{Mg}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	0,37
	100,00.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Derselbe betrug nur 5,085 Grm. Er bestand aus:

Natron	19,22
Kali	2,96
Kalkerde	17,66
Magnesia	13,65
Phosphorsäure	41,51
Schwefelsäure	1,86
Kieselsäure	2,76
Eisenoxyd	0,38
	100,00.

oder aus:

$\dot{Na}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	33,83
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	4,45
$\dot{Ca}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	29,99
$\dot{Mg}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	21,98
$\dot{Ca}\,\dddot{S}$	3,18
$\dot{Mg}\,\dddot{Si}$	6,19
$\dddot{\bar{Fe}}$	0,38
	100,00.

Rückständige Kohle.

Diese, nachdem sie durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpft worden war, hinterliefs nach dem Verbrennen eine höchst geringe Menge von Asche, nur 0,352 Grm. Hiervon ist ein Hauptbestandtheil Kieselsäure, die schon völlig oxydirt im Harne enthalten war; die Menge derselben betrug 0,156 Grm. Das übrige war fast nur phosphorsaure Magnesia. Es ist schon oben die Vermuthung geäufsert worden, dafs diese geringe Menge von unorganischen Bestandtheilen schon völlig oxydirt im Harne enthalten, und der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure entgangen war, vielleicht weil die Magnesia eine Verbindung mit Kieselsäure gebildet hatte, die der Einwirkung der verdünnten Chlorwasserstoffsäure widerstand.

Nimmt man diefs an, so sind alle unorganische Bestandtheile im Harne im völlig oxydirten Zustande enthalten. Derselbe ist eine vollkommen teleoxydische Substanz. Auch Heintz [1]) hat schon vor einiger Zeit gefunden, dafs die durch Auflösungsmittel erschöpfte Kohle des Harnes beim Verbrennen keine Asche hinterläfst.

Stellt man die Resultate der verschiedenen Untersuchungen zusammen, so erhält man folgende Mengen der unorganischen Bestandtheile in der verkohlten Masse des abgedampften Harnes:

$Na\,Cl$	57,03
$K\,Cl$	8,99
$\dot{Na}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,90
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	4,53
$\dot{K}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	4,65
$\dot{Ca}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,57
$\dot{Mg}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,57
$\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,37
$\dot{K}\,\dddot{S}$	5,33
$\dot{Ca}\,\dddot{S}$	0,27
$\dot{Mg}$, $\dddot{Fe}$ u. $\dddot{Si}$	0,79
	100,00.

Man

1) *Pogg. Ann.* Bd. 72, S. 117.

Man mufs diese Mengen der unorganischen Stoffe nicht mit denen vergleichen, die im nicht verkohlten Harne enthalten sind. In dem nicht zerstörten Harne sind die Basen zum Theil an organische Säuren gebunden; diese Salze können sich zwar durchs Verkohlen des abgedampften Harns in kohlensaure Salze verwandeln, deren Kohlensäure aber durch die Phosphorsäure der zweibasischen phosphorsauren Salze ausgetrieben wird. Es entstehen dadurch die dreibasischen phosphorsauren Salze, die als solche gewifs nicht im Harne enthalten seyn können, und schon deshalb nicht, weil derselbe sauer reagirt.

Es ist interessant, die Mengen der unorganischen Bestandtheile in den festen und flüssigen Excrementen zu vergleichen, die in einem und demselben Zeitraum aus dem Körper entleert werden. In den während der Dauer von vier Tagen entleerten Excrementen sind in den festen 10,422 Grm., in den flüssigen 59,585 Grm. davon enthalten gewesen. Ich glaube nicht, dafs man dieses auffallende Resultat a priori würde vermuthet haben. Der Unterschied wird noch etwas auffallender, wenn man von den unorganischen Bestandtheilen der festen Excremente den Sand abzieht, den man doch nur für eine zufällige Einmengung halten kann.

Vergleicht man die unorganischen Bestandtheile in den festen und flüssigen Excrementen, welche während der Dauer eines Tages entleert wurden, so erhält man folgende Zusammenstellung:

	Harn.		Faeces.	
Chlornatrium	8,9243	Grm.	0,0167	Grm.
Chlorkalium	0,7511	-	—	-
Natron	—	-	0,0185	-
Kali	2,4823	-	0,5455	-
Kalkerde	0,2245	-	0,5566	-
Magnesia	0,2415	-	0,2781	-
Eisenoxyd	0,0048	-	0,0544	-
Phosphorsäure	1,7598	-	0,8072	-
Schwefelsäure	0,3864	-	0,0293	-
Kieselsäure	0,0691	-	0,0375	-
	14,8438		2,3438.	

Wird der Sand bei der Asche der Faeces nicht in Rechnung gebracht, wie diefs bei dieser Zusammenstellung geschehen ist, so ist die Masse der unorganischen Bestandtheile in dem Harne mehr als $6\frac{1}{3}$ mal gröfser als die in den festen Excrementen.

Wenn der Mensch möglichst wenig Wasser oder andere Getränke zu sich nimmt, so ist auch der Wassergehalt im Harne, ungeachtet des vollkommen flüssigen Aggregatzustandes, und in den festen Excrementen, auch wenn diese von ganz normaler Beschaffenheit sind, nicht aufserordentlich verschieden. Es ist aber die Quantität der organischen Substanz in den festen Excrementen bei weitem bedeutender, als im Harne.

Die Gewichtsmengen der durch die verschiedenen Theile der Untersuchung erhaltenen unorganischen Bestandtheile in den festen und flüssigen Excrementen sind folgende:

In den festen Excrementen sind enthalten:

im wäfsrigen Auszuge der verkohlten Excremente	1,933	Grm.	=	18,55	Proc.
im chlorwasserstoffs. Auszuge	6,493	-	=	62,30	-
in der Asche der Kohle	1,996	-	=	19,15	-
	10,422			100,00	-

In den flüssigen Excrementen sind enthalten;

im wäfsrigen Auszuge des verkohlten Harns . . .	54,148	Grm.	=	90,87	Proc.
im chlorwasserstoffs. Auszuge	5,085	-	=	8,54	-
in der Asche der Kohle	0,352	-	=	0,59	-
	59,585			100,00	-

Beilage XII.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in der Galle (des Ochsen) durch Herrn Weidenbusch.

Der Inhalt der Gallenblase ist bekanntlich sehr verschieden, nicht nur hinsichtlich des Gewichts, sondern auch hinsichtlich der Farbe und Consistenz. Das Gewicht des Inhalts einer Gallenblase des Ochsen wechselte von 189 Grm. bis 738 Grm., die Farbe war bald dunkelgrün, bald hell-

grün; bald war die Consistenz die eines dünnen Syrups, bald die vom Eiweifs.

Es wurde zur Untersuchung der Inhalt von vier Gallenblasen, an Gewicht 2080 Grm. angewandt, die auf die gewöhnliche Weise verkohlt wurden.

Wäfsriger Auszug der verkohlten Masse.

Zur Trocknifs abgedampft betrug derselbe 16,0182 Grm. Er bestand im Hundert aus:

Chlornatrium	28,77
Kali	4,51
Natron	35,79
Phosphorsäure	8,55
Schwefelsäure	4,81
Kohlensäure	11,70
Kieselsäure	0,26
	94,39.

oder aus:

$Na\,\overline{Cl}$	28,77
$\dot{Na}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	14,51
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	6,78
$\dot{Na}\,\dddot{S}$	8,55
$\dot{Na}\,\ddot{C}$	28,27
$\dot{Na}\,\dot{\overline{H}}$	9,34
$\dddot{Si}$	0,26
	96,48.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Derselbe enthielt nur eine geringe Menge feuerbeständiger Bestandtheile, im Verhältnifs zu dem des wäfsrigen Auszugs. Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug nur 0,869 Grm.

Die Zusammensetzung derselben war:

Kali	3,70
Natron	11,50
Kalkerde	27,00
Magnesia	7,41
Eisenoxyd	4,21
Manganoxyd-Oxydul	2,11
Phosphorsäure	41,63
Kieselsäure	2,41
	99,97.

oder aus:

$\dot{\mathrm{K}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	5,56
$\dot{\mathrm{Na}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	20,25
$\dot{\mathrm{Ca}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	49,81
$\dot{\mathrm{Mg}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	14,71
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,69
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	4,20
$\dot{\mathrm{Mn}}\,\dddot{\mathrm{Mn}}$	2,11
$\dddot{\mathrm{Si}}$	2,41
	100,00.

Rückständige Kohle.

Sie gab merkwürdiger Weise nur eine geringe Menge von phosphorsauren, dahingegen eine grofse Menge von schwefelsauren Salzen, die sonst nicht bei andern organischen Substanzen in der Asche der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle gefunden wurden. Die Asche betrug nur 0,744 Grm., und war zusammengesetzt aus:

Kali	6,71
Natron	40,49
Kalkerde	2,45
Magnesia	4,01
Eisenoxyd	0,80
Phosphorsäure	3,89
Schwefelsäure	41,63
	99,98.

Der Schwefel kann in der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle der Galle als ein ähnlicher Bestandtheil von zusammengesetzten Radicalen angenommen werden, wie diefs in der Kohle anderer organischer Substanzen beim Phosphor angenommen worden ist. Aber in dieser Kohle ist der Schwefelgehalt weit gröfser, als er sich durch Berechnung aus der erhaltenen Schwefelsäure ergeben würde. Ein sehr grofser Theil verflüchtigt sich bei der Oxydation. Mengt man die Kohle mit salpetersaurer Baryterde, und glüht das Gemenge, so bekommt man so viel schwefelsaure Baryterde, dafs der Gehalt der Schwefelsäure in derselben um fast 30 Procent höher ausfällt, als der durch blofse Oxydation der Kohle erhaltene.

Die Gewichtsmengen, der bei den verschiedenen Theilen der Untersuchung erhaltenen unorganischen Bestandtheile in der Ochsengalle sind folgende:

Es waren enthalten im wäfsrigen Auszuge der verkohlten Ochsengalle . . .	16,018 Grm.	=	90,85 Proc.
im chlorwasserstoffs. Auszuge	0,869 -	=	4,93 -
in der Asche der Kohle .	0,744 -	=	4,22 -
	17,631		100,00.

Die Gewichtsmengen sämmtlicher unorganischer Bestandtheile in der Ochsengalle sind folgende:

		Sauerstoff.	
Chlorkalium	27,70	—	
Kali	4,80	0,81	10,90
Natron	36,73	9,39	
Kalkerde	1,43	0,40	
Magnesia	0,53	0,20	
Eisenoxyd	0,23	0,07	
Manganoxyd-Oxydul	0,12	0,03	
Phosphorsäure	10,45	5,85	17,99
Schwefelsäure	6,39	3,82	
Kohlensäure	11,26	8,14	
Kieselsäure	0,36	0,18	
	100,00.		

Die Mengen der Säuren sind nicht die richtigen, weil wie schon oben angeführt, in der Asche der Kohle eine

weit gröfsere Menge von Schwefelsäure gefunden worden wäre, wenn die ganze Menge des Schwefels sich in Schwefelsäure verwandelt hätte.

Beilage XIII.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Kuhmilch durch Herrn Weber.

Es ist schwer, in grofsen Städten eine Kuhmilch zu erhalten, die nicht mit oft bedeutenden Mengen von Brunnenwasser verdünnt worden ist, durch dessen Salze der teleoxydische Bestandtheil der Milch so bedeutend vermehrt werden kann, dafs man eine ganz unrichtige Vorstellung von den unorganischen Substanzen in der Milch erhält. Es wurde deshalb die Milch von Kühen angewandt, die innerhalb der Ringmauern von Berlin in einer Weifsbierbrauerei gefüttert wurden. Sie erhielten aufser der gewöhnlichen Stallfütterung, auch noch die Abfälle aus der Brauerei.

Die Milch wurde ohne vorher abgerahmt zu werden, bei gelinder Temperatur abgedampft, und die trockne Masse verkohlt. Der dritte Theil der verkohlten Masse von 15 Quart Milch wurde zur Untersuchung angewandt.

Wäfsriger Auszug.

Das Auswaschen der verkohlten Masse erforderte eine aufserordentliche lange Zeit, und eine unglaubliche Menge Wasser, bis die abfiltrirte Flüssigkeit auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterliefs und durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wurde.

Die erhaltenen Flüssigkeiten zur Trocknifs abgedampft, gaben einen Rückstand von 7,125 Grm. Dieser war folgendermafsen zusammengesetzt:

Chlorkalium	41,42
Chlornatrium	13,85
Kali	29,66
Phosphorsäure	7,25
Schwefelsäure	0,17
Kohlensäure	7,27
	99,62.

Die gefundenen Bestandtheile können folgendermafsen zusammengepaart werden:

$K\,Cl$	41,42
$Na\,Cl$	13,85
$K^{3}\,\dddot{P}$	21,60
$\dot{K}\,\dddot{S}$	0,36
$\dot{K}\,\ddot{C}$	22,83
	100,06.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Bei Behandlung der durch Wasser ausgelaugten Masse mit Chlorwasserstoffsäure konnte keine Entwicklung von Kohlensäure wahrgenommen werden. Die Bestandtheile im sauren Auszuge waren folgende:

Kali	6,29
Natron	12,19
Kalkerde	36,70
Magnesia	3,26
Eisenoxyd	0,30
Phosphorsäure	41,26
	100,00.

Die Chlorwasserstoffsäure hatte also nur phosphorsaure Salze aufgelöst.

Rückständige Kohle.

Die Gewichtssumme der gefundenen Bestandtheile betrug 7,109. Es wurden bei der Analyse erhalten:

Kali	33,13
Natron	9,01
Kalkerde	16,58
Magnesia	3,40
Eisenoxyd	1,10
Phosphorsäure	36,60
Kieselsäure	0,18
	100,00.

Der anoxydische Theil der Milch hat also nach der

Oxydation eine ähnliche Zusammensetzung wie der teleoxydische.

Die Resultate der Untersuchungen der Milch waren daher folgende:

Es wurden erhalten

im wäfsrigen Auszuge der verkohlten Milch	7,125 Grm.	=	34,17 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Ausz.	6,621 -	=	31,75 -
in der Asche der Kohle . .	7,109 -	=	34,08 -
	20,856		100,00.

Die gefundenen Bestandtheile von den verschiedenen Theilen der Analyse zusammenaddirt, geben folgendes Resultat;

			Sauerstoff.	
Chlorkalium	14,18	Proc.		
Chlornatrium	4,74	-		
Kali	23,46	-	3,97	11,51
Natron	6,96	-	1,78	
Kalkerde	17,34	-	4,87	
Magnesia	2,20	-	0,85	
Eisenoxyd	0,47	-	0,14	
Phosphorsäure	28,04	-	15,71	17,51
Schwefelsäure	0,05	-	0,02	
Kohlensäure	2,50	-	1,80	
Kieselsäure	0,06	-	0,03	
	100,00.			

Die Sauerstoffmengen der Basen verhalten sich zu den der Säuren wie 11,51:17,51, also nahe wie 3:5. Im teleoxydischen Theile der Milch sind ^{c}phosphorsaure Salze, und der anoxydische Theil giebt durch Oxydation ebenfalls Salze der ^{c}Phosphorsäure.

Die Milch ist also eine meroxydische Substanz. Wir würden sie fast eine hemioxydische nennen können, wenn wir die grofse Menge der alkalischen Chlormetalle, die im

wäfsrigen Auszuge der verkohlten Masse enthalten sind, nicht zu dem teleoxydischen Theile rechnen wollen, zu dem sie auch offenbar nicht gehören.

Die grofse Menge der phosphorsauren Kalkerde im teleoxydischen Theile, und die ebenfalls bedeutende Menge derselben, welche der anoxydische Theil durch Oxydation giebt, ist bemerkenswerth. Es wird dadurch klar, wie diefs schon öfters erwähnt worden ist, wie gut die Ossification der säugenden Thiere durch die Milch bewirkt werden kann.

Während im Blute die Basen gegen die Säuren bedeutend vorherrschen, im Fleische hingegen fast nur pyrophosphorsaure Salze gefunden werden, sind in der Milch die Basen meistentheils als ᶜphosphorsaure Salze.

Beilagen XIV und XV.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile im Eiweifs und im Eigelb der Hühnereier durch Herrn Poleck.

Diese Untersuchung ist eine der ersten, die nach der Methode der Verkohlung angestellt wurde. Sie wurde ausgeführt, als diese Methode der Untersuchung noch nicht gehörig vervollkommnet war, und ist später nicht wiederholt worden, wie diefs bei den andern Untersuchungen, die im Vorhergehenden mitgetheilt worden sind, der Fall gewesen ist. Die Resultate dieser Untersuchung verdienen daher, ungeachtet der Genauigkeit, die dabei verwandt wurde, nicht zu grofses Vertrauen. Da sie mir aber von einer gewissen Wichtigkeit erscheinen, so sollen sie hier in der Kürze mitgetheilt werden.

Die bedeutendsten Fehler, welche bei der Untersuchung stattgefunden haben, sind wohl die, dafs bei einigen Analysen in dem chlorwasserstoffsauren Auszuge der verkohlten Massen die Menge des Alkali's übersehen wurde, das man zu der Zeit, als Herr Poleck sich mit der Untersuchung beschäftigte, noch nicht in diesem sauren Auszuge vermuthete, so wie, dafs die Verbrennung der durch Auflösungs-

mittel erschöpften Kohle in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas stattfand, wodurch eine beträchtliche Menge der phosphorsauren Alkalien sich verflüchtigen konnte.

Die Trennung des Eiweifs vom Eigelb konnte leicht vollkommen bewerkstelligt werden, nachdem die Eier in Wasser stark hart gekocht worden waren.

Das Gewichtsverhältnifs zwischen Eiweifs und Eigelb ist in allen Eiern nicht ganz das nämliche. Es gaben:

vier Eier	90,2	Grm.	oder	60,60	Proc.	Eiweifs,
	58,64	-	-	39,40	-	Eigelb,
sechszehn Eier	344,7	-	-	58,43	-	Eiweifs,
	245,2	-	-	41,57	-	Eigelb,
vierzehn Eier	305	-	-	59,42	-	Eiweifs,
	208,3	-	-	40,58	-	Eigelb.

Untersuchung des Eiweifs.

Die Verkohlung des hart gekochten Eiweifs geschah auf die gewöhnliche Weise.

Wäfsriger Auszug.

Bei einer Untersuchung betrug die Menge des zur Trocknifs abgedampften Rückstands 3,6285 Grm., bei einer andern 1,5013 Grm.

Beide waren folgendermafsen zusammengesetzt:

	I.	II.
Chlorkalium	47,19	51,33
Chlornatrium	10,66	17,13
Natron	24,22	17,71
Schwefelsäure	1,61	1,67
Kohlensäure	14,66	10,49
Kieselsäure	0,17	—
	98,51	98,53.

Berechnet man die gefundenen Bestandtheile zu Salzen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

	I.	II.
K Єl	47,19	51,33
Na Єl	10,66	17,13
$\dot{N}a \ddot{C}$	39,23	28,01
$\dot{N}a \dddot{S}$	2,83	2,96
$\dddot{S}i$	0,17	—
	400,08	99,43.

In beiden Analysen ist eine geringe Menge von Kohlensäure mehr gefunden worden, als das Alkali aufzunehmen vermag. Es ist diefs auffallend, da in den wäfsrigen Auszügen der verkohlten Massen andrer organischer Substanzen oft bei weitem weniger Kohlensäure gefunden wurde, als zur Sättigung des Alkalis erforderlich war, in dem oft ein bedeutender Theil der Kohlensäure durch die Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wurde.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Die Gewichtssumme der Bestandtheile betrug bei der einen Untersuchung 0,6380 Grm., bei der zweiten 0,2835 Grm.

Da bei der ersten Untersuchung die Gegenwart der Alkalien übersehen wurde, so soll hier nur das Resultat der zweiten angeführt werden:

Kali	4,95
Natron	9,13
Kalkerde	10,53
Magnesia	11,61
Kohlensaure Kalkerde	11,14
Kohlensaure Magnesia	15,48
Eisenoxyd	2,75
Phosphorsäure	23,85
Kieselsäure	10,56
	100,00.

Rückständige Kohle.

Sie wurde, wie schon oben angeführt, nicht vermittelst Platinauflösung, sondern durch Verbrennung in Sauerstoff-

gas eingeäschert. Es ist zwar dadurch offenbar ein Verlust entstanden, der indessen nicht so bedeutend seyn kann, dafs er die auffallende geringe Menge der erhaltenen Asche erklären kann. Ich habe schon im Vorhergehenden bemerkt, dafs nur die proteïnhaltigen Körper der Vegetabilien und der Thiere meroxydische Körper zu seyn scheinen; alle andere scheinen teleoxydischer Natur zu seyn. Das Eiweifs der Hühnereier macht aber durch die sehr geringe Menge der anoxydischen Substanz eine merkwürdige Ausnahme von allen andern untersuchten Proteïnkörpern. Die Menge der Asche von der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle ist sehr gering.

Bei der einen Untersuchung wurden 0,1842 Grm., bei der andern 0,0418 Grm. erhalten. In der Asche beider Arten Kohle wurde aufserdem eine sandartige Kieselsäure gefunden, die aber von der Menge der Asche abgezogen wurde. Sie betrug in der Asche der einen Kohle 0,01 Grm., in der der andern 0,077 Grm.

Die Zusammensetzung der beiden Arten Asche war folgende:

	I.	II.
Kali	11,93	16,76
Natron	10,83	5,48
Kalkerde	12,21	8,21
Magnesia	24,15	9,02
Eisenoxyd	1,41	5,64
Phosphorsäure	30,73	37,24
Kieselsäure	8,71	17,63
	99,94	99,98.

Die Resultate beider Untersuchungen weichen sehr von einander ab. Künftige Versuche müssen entscheiden, ob wirklich die unorganischen Bestandtheile in dem anoxydischen Theile des Eiweifs von verschiedenen Hühnereiern so verschieden seyn können, oder ob diese Verschiedenheiten von Fehlern der Untersuchung herrühren, die freilich mit sehr kleinen Quantitäten angestellt werden mufsten.

Berechnet man die erhaltenen Bestandtheile zu Salzen,

so erhält man bei der ersten Untersuchung [b]phosphorsaure und sehr basische kieselsaure Salze; bei denen der zweiten aber nur [b]phosphorsaure und minder basische kieselsaure Salze.

Es wurden also bei diesen Untersuchungen folgende Mengen erhalten:

im wäfsrigen Auszuge von der ersten Untersuchung des verkohlten Hühnereiweifs	3,6285 Grm.	=	81,52 Proc.
im chlorwasserstoffs. Auszuge	0,6380 -	=	14,33 -
in der Asche der Kohle .	0,1842 -	=	4,15 -
	4,4507		100,00.

Bei der zweiten Untersuchung wurden erhalten:

im wäfsrigen Auszuge . . .	1,5013 Grm.	=	82,19 Proc.
im chlorwasserstoffs. Auszuge	0,2835 -	=	15,52 -
in der Asche der Kohle .	0,0418 -	=	2,29 -
	1,8266		100,00.

Die gefundenen Bestandtheile von den verschiedenen Theilen der zweiten Analyse zusammengestellt, sind:

Chlorkalium	25,67
Chlornatrium	8,57
Kali	5,43
Natron	12,49
Kalkerde	6,25
Magnesia	7,03
Eisenoxyd	2,09
Phosphorsäure	15,28
Schwefelsäure	0,84
Kohlensäure	9,01
Kieselsäure	7,05
	99,71.

Nach diesen Untersuchungen mufs man das Eiweifs der Hühnereier, obgleich es entschieden eine ausgezeichnete Proteïnsubstanz ist, zu den fast teleoxydischen Körpern zählen.

Bemerkenswerth ist die grofse Menge der Kieselsäure im Eiweifs, sowohl in dem teleoxydischen als auch im anoxydischen Theile desselben. Das Eiweifs der Vogeleier ist für die Bildung der Federn, die nach neueren Unter-

suchungen viel Kieselsäure enthalten, eben so nothwendig, wie die Milch der Säugethiere für die Erzeugung der Knochen.

Untersuchung des Eigelb.

Das Eigelb, nach dem Hartkochen von dem Eiweifs sorgfältig geschieden, wurde auf die gewöhnliche Weise verkohlt.

Wäfsriger Auszug.

Derselbe reagirte gegen Lackmuspapier stark sauer, und enthielt viel von den phosphorsauren Erden aufgelöst, die diefsmal nicht abgeschieden und zu dem chlorwasserstoffsauren Auszug gefügt wurden. Zur Trocknifs abgedampft schmolz die trockne Masse nach dem gelinden Glühen zu einer glasartigen durchsichtigen Masse. Bei einer Untersuchung wurden 0,9625 Grm.; bei einer zweiten 1,048 Grm. erhalten.

	I.	II.
Kali	10,38	9,77
Natron	5,62	7,65
Kalkerde	11,72	11,80
Magnesia	1,45	2,04
Eisenoxyd	0,59	0,95
Phosphors. (nicht bestimmt)		68,74
		100,95.

Die Phosphorsäure bildet mit den Basen, aufser mit dem Eisenoxyd, metaphosphorsaure Salze. In dem Auszuge selbst waren sie nicht als solche, sondern wohl als saure ᵇphosphorsaure Salze enthalten, denn derselbe röthete stark das Lackmuspapier, wohl aber in der Auflösung der zur Trocknifs abgedampften geschmolzenen Masse. Nach der zweiten Untersuchung giebt diefs folgende Zusammenstellung:

$\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	24,57
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	25,16
$\dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	41,73
$\dot{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	9,08
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,79
	102,33.

Die berechnete Menge der Phosphorsäure ist 70,18 Proc. die Untersuchung gab 68,74 Proc.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Derselbe betrug bei der einen Untersuchung 0,2075 Grm., bei der andern 0,2060 Grm.

Das Resultat der zweiten Untersuchung war folgendes:

Kalkerde	22,32
Magnesia	2,98
Eisenoxyd	3,71
Phosphorsäure	70,97
	99,98.

Es sind diefs ebenfalls metaphosphorsaure Salze, die Eisenoxydverbindung vielleicht ausgenommen. Zu Salzen gepaart, erhält man folgende Zusammenstellung:

$\dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	78,94
$\dot{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	13,30
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^3$	8,66
	100,90.

Die berechnete Menge der Phosphorsäure ist dann 71,89 Proc., die gefundene 70,97 Proc.

Rückständige Kohle.

Auch sie wurde, wie die des Eiweifs, in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas verbrannt.

Es wurden deshalb bei der einen Untersuchung ganz andere Resultate als bei der andern erhalten. Die erste Untersuchung gab nur 0,3405 Grm. Asche; die zweite hingegen 1,3052 Grm. Letztere bestand aus:

Kali	7,96
Natron	6,75
Kalkerde	13,04
Magnesia	2,04
Eisenoxyd	0,99
Phosphorsäure	64,13
Kieselsäure	2,76
	97,67.

Es sind diefs meistentheils ebenfalls metaphosphorsaure Salze; nur ein sehr geringer Theil der Basen kann mit Pyrophosphorsäure verbunden seyn.

Die Resultate der Untersuchungen waren daher folgende:

Bei der ersten Untersuchung war enthalten

im wäfsrigen Auszuge des verkohlten Eigelbs . . .	0,9625 Grm.	= 63,73 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Ausz.	0,2075 -	= 13,73 -
in der Asche der Kohle .	0,3405 -	= 22,54 -
	1,5105	100,00.

Bei der zweiten Untersuchung hingegen wurde erhalten:

im wäfsrigen Auszuge . .	1,0480 Grm.	= 40,95 Proc.
im chlorwasserstoffsauren Ausz.	0,2060 -	= 8,05 -
in der Asche der Kohle .	1,3052 -	= 51,00 -
	2,5592	100,00.

Die Resultate beider Untersuchungen weichen aufserordentlich von einander ab. Es geht aber aus ihnen, besonders aus der zweiten Untersuchung, hervor, dafs das Eigelb ganz unzweideutig zu den meroxydischen Körpern gehört.

Die unorganischen Bestandtheile in der Gesammtmasse des verkohlten Eigelb sind nach der zweiten Untersuchung folgende:

Kali	5,94
Natron	4,82
Kalkerde	15,79
Magnesia	2,36
Eisenoxyd	1,85
Kieselsäure	0,92
Phosphorsäure	68,26
	99,94.

Es sind diefs metaphosphorsaure Salze. Das Eigelb enthält von allen organischen Substanzen, von denen in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, die gröfste Menge von Phosphorsäure.

Bei-

Beilage XVI.

Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in der Hefe (von Berliner Weifsbier) durch Herrn B. W. Bull aus New-York.

Da vorzugsweise die Proteïnkörper meroxydische Substanzen sind, und es wahrscheinlich erscheint, dafs ein ganz anoxydischer Körper vielleicht nur aus einer Proteïnsubstanz dargestellt werden kann, wenn dieselbe möglichst von andern teleoxydischen Körpern gereinigt wird, so wurde die Hefe in dieser Hinsicht untersucht, da diese ein Proteïnkörper ist, der sich in einer Flüssigkeit bildet, von welcher er durch Auswaschen getrennt, und in einem reinen Zustand erhalten werden kann.

Die Hefe wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen gelingt aber nicht vollständig, weil die Poren des Filtrums leicht verstopft werden. Die Verkohlung geschah darauf in einem bedeckten grofsen Platintiegel.

Wäfsriger Auszug.

Derselbe veränderte nicht das Lackmuspapier und setzte beim Abdampfen phosphorsaure Erden ab, die aber dem chlorwasserstoffsauren Auszuge hinzugefügt wurden. Zur Trocknifs abgedampft wog er 2,4155 Grm. Er zeigte sich zusammengesetzt aus:

Chlornatrium	0,69
Kali	45,79
Natron	0,29
Phosphorsäure	52,22
	98,99.

oder aus:

$\mathrm{Na}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$	0,69
$\dot{\mathrm{K}}^{2}\,\overset{.....}{\mathrm{P}}$	40,18
$\dot{\mathrm{K}}\,\overset{.....}{\mathrm{P}}$	57,55
$\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^{2}\,\overset{.....}{\mathrm{P}}$	0,52
	98,94.

Der wäſsrige Auszug bestand also wesentlich aus [a] und [b]phosphorsaurem Kali.

Chlorwasserstoffsaurer Auszug.

Die Gesammtmasse der gefundenen Bestandtheile betrug 3,444 Grm. Die Zusammensetzung war folgende:

Kali	33,48
Natron	0,39
Kalkerde	9,69
Magnesia	4,79
Eisenoxyd	0,52
Schwefelsäure	0,20
Phosphorsäure	50,93
	100,00.

Die Phosphorsäure ist mit den Basen theils zu [b] theils zu [a]phosphorsauren Salzen verbunden. Es ist nicht leicht zu erklären, weshalb diese nicht durch das Wasser aus der verkohlten Masse, gemeinschaftlich mit den andern [a]phosphorsauren Salzen, ausgezogen wurden. Die Quantitäten der berechneten Salze sind folgende:

$\dot{K}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	50,39	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	28,56
$\dot{K} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	11,40	$\dot{K}$	33,23
$\dot{Na} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,28		
$\dot{Ca}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	22,04		
$\dot{Mg}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	13,09		
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,46		
$\dot{K} \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,44		
	100,10.		

Rückständige Kohle.

Die Asche derselben betrug 3,109 Grm. Sie war im Hundert zusammengesetzt aus:

Kali	28,71
Natron	0,60
Kalkerde	2,35
Magnesia	6,36
Eisenoxyd	1,16
Phosphorsäure	60,82
	100,00.

Es sind diefs ebenfalls Mengungen von [b] und [a] phosphorsauren Salzen und zwar in folgenden Verhältnissen:

$\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	72,14	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ 43,43	$\dot{K}$ 28,71
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,97		
$\dot{Mg}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	13,91		
$\dot{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,18		
$\dot{Ca}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^3$	4,60		
$\ddot{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,20		
	100,00.		

Die phosphorsaure Kalkerde ist in dieser Zusammenstellung von der Zusammensetzung angenommen worden, wie sie aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak gefällt wurde.

Als Gesammtresultate der Untersuchung wurden erhalten:

im wäfsrigen Auszuge der verkohlten Hefe	2,4155 Grm.	=	27,24	Proc.
im chlorwasserstoffs. Auszuge	3,3444 -	=	37,70	-
in der Asche der Kohle .	3,1090 -	=	35,06	-
	8,8689		100,00.	

Die Zusammenstellung aller gefundener Bestandtheile ist folgende:

Chlornatrium	0,19
Kali	35,16
Natron	0,42
Kalkerde	4,47
Magnesia	4,05
Eisenoxyd	0,61
Schwefelsäure	0,08
Phosphorsäure	54,74
	99,72.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit denen überein, welche Mitscherlich [1]) bei einer Analyse der Hefe erhalten hat.

1) Berichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin, 1845 S. 242.

Die Hefe ist eine meroxydische Substanz. Am meisten Aehnlichkeit hinsichtlich der in ihr enthaltenen unorganischen Bestandtheile hat sie mit dem Fleische.

II. *Ueber das elektrische Verhalten krystallisirter Körper; von G. Wiedemann.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 2. Februar 1849.)

Eine nicht geringe Anzahl von Untersuchungen beschäftigt sich mit den Beziehungen, welche zwischen den die Gestalt der Körper bedingenden Kräften und den übrigen von aufsen her auf sie wirkenden Agentien stattfindet. Nachdem in dieser Richtung schon vor mehreren Jahren der Zusammenhang zwischen der Krystallform und den optischen Eigenschaften vieler Körper ergründet worden, sind in neuster Zeit die Bemühungen der Physiker in dem beregten Felde besonders bei der Erforschung des diamagnetischen Verhaltens der Krystalle durch Herrn Plücker[1]) und bei den schönen Versuchen des Herrn von Sénarmont[2]) in Bezug auf die Wärmeleitungsfähigkeit krystallisirter Medien mit so günstigem Erfolg gekrönt worden, dafs sich von einer weiteren Ergründung der übrigen physikalischen Eigenschaften der Krystalle nur die besten Resultate für die nähere Bestimmung der in ihnen wirksamen Kräfte versprechen lassen.

Weniger als die optischen, diamagnetischen und chemischen Eigenschaften krystallisirter Körper ist ihr elektrisches Verhalten studirt, und es stehen die in diesem Felde gemachten Beobachtungen noch ziemlich vereinzelt da.

Freilich haben die Untersuchungen über die sogenannte Pyroelektricität in Bezug auf die eigenthümliche Erregung

1) Diese Annalen Band 72, S. 315.

2) Diese Annalen Band 73, S. 191, Bd. 74 S. 190, Bd. 75 S. 50.

der beiden Elektricitäten in den erwärmten oder erkälteten Krystallen zu den merkwürdigsten Resultaten geführt, jedoch kommen die bei den hierauf bezüglichen Arbeiten beobachteten Verhältnisse nur einzelnen, besonders ausgezeichneten Körpern zu: dafs auch aus ihnen kein allgemeineres Gesetz für die elektrischen Beziehungen in krystallisirten Medien hervorgehen kann. Die Ergründung eines solchen gelang auch nicht, als man die Vertheilung der Elektricität durch Krystalle hindurch erforschen wollte; indem Faraday[1]) vergeblich versuchte, die Verschiedenheit in der Vertheilung der Elektricität durch einen aus Bergkrystall oder aus isländischem Spath geschnittenen Würfel mit der Lage der krystallographische Hauptaxe in demselben in Zusammenhang zu bringen. — Ebenso haben die Versuche von Pelletier[2]), Fox[3]), Ritter[4]), Hausmann und Henrici[5]) in Bezug auf das elektrische Leitungsvermögen der Krystalle nicht auf allgemein gültigere Gesetze geführt; sie waren meist auf die Bestimmung eines neuen, mineralogisch wichtigen Kennzeichens gerichtet, und behandelten die untersuchten Körper als Ganzes, ohne auf Richtungsverschiedenheiten näher einzugehen. Ueber den letzten Punkt finden sich jedoch einzelne Bestimmungen in der Abhandlung von Hausmann und Henrici; so die Beobachtung, dafs Malacolith in der Richtung der Krystallaxe, Diallag parallel dem Blätterdurchgang am besten leite. Die Verfasser erklären aber selbst, dafs beim Durchgang der Elektricität die Richtung in Beziehung auf die Krystallaxe gleichgültig sey. —

Bei dem Mangel, welcher sich in dieser Weise für un-

1) Faraday, *Experimental Researches p.* 538 *sqq.* §§. 1689—1698.

2) Ueber das elektrische Leitungsvermögen d. Mineralien. Gilbert. Ann. 46, S. 198.

3) *On the electromagnetic properties of metalliferous veins in the mines of Cornwall. Ph. Tr.* 1830 *p.* 399.

4) Versuche über das Verhalten mehrerer Mineralkörper im Kreise der Voltaischen Säule. Gehlen Journ. d. Ch. u. Ph. *Bd.* 6 *S.* 568.

5) Versuche über das elektrische Leitungsvermögen der Mineralkörper, mitgetheilt in der 9. Versammlung des Göttinger Bergmännischen Vereins.

sere Kenntnifs der elektrischen Beziehungen krystallisirter Medien herausstellt, scheint mir die Mittheilung einiger Versuche, welche ich über den in Rede stehenden Gegenstand angestellt habe, nicht ohne Interesse zu seyn.

Zunächst schien es mir unwahrscheinlich, dafs die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der Krystalle nach verschiedenen Richtungen mit Anwendung eines galvanischen Stroms ein günstiges Resultat liefern würde. Die Unmöglichkeit genügend grofse Krystalle verschiedener Substanzen zu derartigen Versuchen zu erhalten, die Schwierigkeit, bei den vorhandenen Krystallen die Elektroden an verschiedenen Orten stets auf gleiche Weise anzulegen; endlich der sehr grofse Leitungswiderstand der meisten krystallisirenden Körper, welcher den Durchgang des galvanischen Stromes vollständig hindert, veranlafsten mich, einen anderen einfacheren Weg einzuschlagen, welchem der folgende Versuch zu Grunde liegt.

Bestreut man eine Glas- oder Harzfläche mit einem feinen, schlechtleitenden Pulver, wie Lycopodium, Mennige u. dgl. m., befestigt sodann senkrecht auf derselben mit einem geeigneten Halter eine isolirte feine Spitze, etwa eine Nähnadel, und theilt durch Annäherung des Knopfes einer mit positiver Elektricität geladnen Leydner Flasche derselben Elektricität mit, so entfernt sich von der elektrisirten Spitze das Pulver nach allen Richtungen hin gleichförmig, in Folge der überall hin gleichen elektrischen Abstofsung, und entblöfst auf diese Weise eine in ihren Umgränzungen sehr nahe kreisförmige, von Strahlen durchzogene Figur, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den durch Bestreuen einer, an einem Punkt positiv elektrisirten, Harzplatte erhaltenen sogenannten Lichtenbergischen Figuren hat.

Wendet man statt des Glases die Fläche eines Krystalles, etwa ein Gypsblättchen an, so sieht man deutlich, wie sich das Pulver nicht mehr nach allen Dimensionen hin gleichmäfsig, sondern am meisten nach zwei diametral einander entgegensetzten Richtungen, nach den senkrecht darauf stehenden Richtungen am wenigsten, von der elektrischen

Spitze entfernt. Die hiebei bloſsgelegte Fläche ist annähernd elliptisch, und zwar so excentrisch, daſs ihre gröſste und kleinste Ausdehnung sich etwa wie 2 oder 3 zu 1 verhalten. — Man könnte meinen, die Abweichung der Figur von der Kreisgestalt rühre davon her, daſs die Spitze ungleichförmig gestaltet sey, und so durch die verschiedene Ausströmung der Elektricität nach verschiedenen Richtungen jene Abweichung bedingt sey; dagegen spricht jedoch ein Gegenversuch mit derselben Spitze auf Glas, wo sie einen Kreis bildet, und dann auch die constante Lage der Figur auf dem Gyps, man mag nun die Ausströmungsspitze gegen die Krystallfläche drehen, wie man nur immer will.

Stets ist nämlich die Längsrichtung der blosgelegten Figur in einem Winkel von etwa 25° gegen die faserige Spaltungsrichtung des Gypsblättchens geneigt, oder sie bildet mit der der Hauptaxe des Krystalls parallelen glasigen Spaltungsrichtung des Gypses einen rechten Winkel. Offenbar verbreitet sich also die Elektricität auf einem Gypsblättchen leichter nach der auf der Hauptaxe senkrechten, als nach jeder anderen Richtung. — Daſs diese leichtere Verbreitung der Elektricität nicht allein von der äuſseren Structur der Oberfläche abhängt, suchte ich auf die Art zu beweisen, daſs ich die Gypsplatte vor dem Versuch mit einer dünnen Schicht eines schlechteren Leiters, als sie selbst ist, überzog. Zu diesem Zweck erwies sich ein dünner Ueberzug des durch Lösen der Schieſsbaumwolle in Aether erhaltenen Collodiums sehr brauchbar. Wurde auf einer derartig präparirten Platte experimentirt, wie oben angegeben, so erhielt man bei Anwendung einer etwas stärkeren Elektricitätsmenge dasselbe Resultat wie auf der reinen Krystallfläche. Bei geringeren Ladungen indeſs zeigte sich eine kleine Verschiedenheit. Dann flog nämlich das Streupulver nicht mehr fort, sondern wurde gleichsam auf der bei den früheren Versuchen entblöſsten Stelle festgedrückt, so daſs beim Umkehren der Platte, wo das übrige Pulver abfiel, jener sonst bloſsgelegte Fleck sich durch seine Bedeckung mit dem Pulver gegen die übrige Krystallfläche

abzeichnete. Noch besser und leichter trat diese Erscheinung ein, wenn die nicht mit Collodium überzogene Seite des Gypsblättchens mit einem guten Leiter, wie Stanniol, beklebt und ableitend berührt wurde. Die Erklärung dieser Beobachtung scheint mir einfach die zu seyn, daſs sich die auf die Collodiumschicht gebrachte Elektricität in dem Verhältniſs nach verschiedenen Richtungen ausbreitet, als ihr aus dem Gypsblättchen in den entsprechenden Richtungen die entgegengesetzte Elektricität zuströmen kann, um sie zu binden. Eben dadurch, daſs sie gleich gebunden wird, kann sie sich auch nur in geringerer Menge oder gar nicht dem Streupulver mittheilen, das deshalb bei Anwendung geringerer Elektricitätsmengen von der elektrischen Stelle angezogen und festgehalten wird. Der geringe Einfluſs der äuſseren Structur der Krystalloberfläche zeigt sich ferner bei Anwendung verschiedener, besonders gestreifter Krystalle an Stelle des Gypsblättchens, wie weiter unten ausführlicher angegeben ist; bei diesen liegt zum Theil die Längsrichtung der durch die Elektricität hervorgebrachten Figur parallel mit der Streifungsrichtung (beim Turmalin), zum Theil steht sie senkrecht auf derselben (beim Epidot).

Ich versuchte ferner, die Elektricität durch die Spitze auf das Gypsblättchen vor der Bedeckung mit Pulver einströmen zu lassen, um ganz so, wie Lichtenberg seine elektrischen Figuren erhalten, auch auf Krystallflächen dieselben darzustellen; indeſs gelang mir der Versuch nur bei sehr trockner Witterung, und nachdem die Kehrseite des Gypsblättchen mit Stanniol beklebt war, um sogleich die hinaufgebrachte Elektricität zu binden. Die Schwierigkeit dieser Art des Versuches, die vermuthlich aus der nicht ganz zu vernachläſsigenden Leitungsfähigkeit des Blättchens und der Leichtigkeit entspringt, mit welcher sich Wasser an der Oberfläche desselben aus der Luft condensirt, veranlaſsten mich, die erste Methode des Experimentes bei der Untersuchung der im folgenden aufgeführten Krystalle beizubehalten. Ich muſste bei denselben stets positive Elektricität auf die Krystallflächen bringen, da die ne-

gative, wie sich aus den Erfahrungen bei Herstellung der negativen Lichtenbergischen Figuren erwarten liefs, nur sehr kleine, undeutlich begränzte Figuren erzeugte.

Aufser mit Gypsblättchen stellte ich die Versuche noch bei folgenden krystallisirten Körpern an:

Essigsaures Kalk-Kupferoxyd. Da mir von diesem Präparat nur kleine Krystalle zu Gebote standen, konnten die Versuche nur mit sehr geringen Elektricitätsmengen angestellt werden. Nichtsdestoweniger war die erhaltene Figur sehr deutlich in einer auf der krystallographischen Hauptaxe senkrechten Richtung verlängert.

Coelestin. Auf einem dem Hauptblätterdurchgang parallel gespaltenen Stück gelang der Versuch sehr leicht. Die Längsrichtung der Figur fällt mit der kleineren Diagonale des durch die beiden, unter einem Winkel von 78° geneigten Spaltungsrichtungen, gebildeten Parallelogramms zusammen.

Schwerspath zeigt genau dasselbe Verhalten wie Coelestin.

Arragonit. Auf den allein die zu den Experimenten genügende Gröfse besitzenden Säulenflächen ist die elektrische Figur nach der Richtung der Hauptaxe verlängert.

Quarz. Zur Untersuchung wurde ein aus Bergkrystall geschliffenes Prisma verwendet. Bei der sehr geringen Leitungsfähigkeit des Quarzes und bei der leichten Verunreinigung seiner Oberfläche durch die Einflüsse der Atmosphäre ist der Versuch schwierig; er gelingt nur bei sehr schwachen Ladungen und auf völlig gereinigten Flächen. Dann aber ist die durch Entfernung des Streupulvers von der elektrischen Spitze gebildete Figur deutlich in der auf der Hauptaxe senkrechten Richtung verlängert.

Turmalin. Auf den schwachgestreiften Säulenflächen des benutzten Krystalls stellt sich die Längsrichtung der elektrischen Figur parallel der Hauptaxe. Eben so verhält sich

Apatit und

Kalkspath, wenn man bei der Anstellung des Versuches die der Hauptaxe parallelen Säulenflächen verwendet. Auf dem Kalkspath gelingt, wegen seiner geringen Leitungsfähig-

keit und der bedeutenden Spalten und Blätterdurchgänge, der Versuch nur schwierig; auch habe ich mich vergeblich bemüht, denselben mit Erfolg auf den freilich schon ziemlich stark gegen die Hauptaxe geneigten Rhomboëderflächen anzustellen. — Auf den Säulenflächen des

Borax stellt sich die elektrische Figur leicht dar, und zwar steht sie senkrecht auf der krystallographischen Hauptaxe.

Epidot zeigt den Versuch auf nicht zu stark gestreiften Flächen leicht. Stets ist die Längsrichtung der Figur senkrecht auf seiner Streifungsrichtung. — Auf den Säulenflächen des

Feldspath ist die Figur senkrecht gegen die Hauptaxe gerichtet. Jedoch zeigt der Feldspath ein von den früher genannten Krystallen etwas abweichendes Verhalten. Es fliegt nämlich auf seinen Flächen das Streupulver nicht von der Einströmungsspitze fort, sondern bleibt festgedrückt liegen, so dafs die Figur erst beim Umkehren des Krystalles hervortritt, wo das übrige Pulver von der Fläche abfällt. Der Grund hievon ist wohl der, dafs der Feldspath bedeutend besser leitet, als die übrigen benutzten Krystalle, daher nur wenig Elektricität auf seiner Oberfläche bleibt, und die Pulvertheilchen nur angezogen, nicht aber, indem sie selbst Elektricität empfangen, wieder abgestofsen werden. — Auf der Endfläche des Feldspaths ist die elektrische Figur etwas in der Richtung ihrer Neigung gegen die Hauptaxe verlängert. — Ganz wie der Feldspath verhält sich ein Stück *Asbest*, bei welchem die Längsaxe der festliegenden elektrischen Figur senkrecht auf der Streifungsrichtung steht. — Auf den Flächen von *Alaun*, *Flufsspath*, sowie auf anderen regulären Krystallen ist die elektrische Figur stets kreisförmig. Beim *Beryll* gelang mir der Versuch trotz vieler vergeblicher Bemühungen nicht; ich schreibe diefs seiner sehr geringen Leitungsfähigkeit und der grofsen Zahl kleiner Spalten zu, von denen er durchzogen ist.

Leider gestattete mir die Unmöglichkeit, irgend gröfsere und zahlreichere Krystalle zur Verwendung zu erhalten, nicht, der vorliegenden Untersuchung diejenige Ausdehnung zu ge-

ben, welche ich gewünscht, obgleich mir durch die Bereitwilligkeit vieler Herren, namentlich aber durch die Güte der Hrn. Prof. Magnus und G. Rose, viele schön krystallisirte Körper zu Gebote standen. Es lassen indefs wohl auch schon die vorliegenden Versuche einen Unterschied in dem elektrischen Verhalten der verschiedenen Krystalle erkennen.

Stellen wir alle die Körper zusammen, bei welchen sich die Elektricität am leichtesten in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe verbreitet, so sind diefs: *Arragonit, Apatit, Kalkspath, Turmalin,* diejenigen aber, auf denen die Elektricität sich am weitesten in der auf die Hauptaxe senkrechten Richtung ausbreitet: *Essigsaures Kalk-Kupferoxyd, Coelestin, Schwerspath, Gyps, Feldspath, Epidot* (wenn seine Streifung parallel der Hauptaxe läuft).

Eine Vergleichung der so zusammengestellten Körper mit den von Brewster [1]) in Bezug auf ihre optischen Eigenschaften geordneten Krystallen, ergiebt das merkwürdige Resultat, dafs die Körper, welche die Elektricität in der Richtung ihrer Hauptaxe in derselben Zeit weiter fortpflanzen, als nach einer anderen Richtung, zu den optisch negativen, alle übrigen (mit Ausnahme des Feldspathes) zu den optisch positiven Krystallen gehören, wo bei den optisch zweiaxigen Körpern der Charakter der Hauptaxe für die Eintheilung als mafsgebend angesehen wird. Im allgemeinen würde sich also, falls die mitgetheilten, freilich nicht sehr zahlreichen, Beobachtungen zu ausgedehnteren Schlüssen berechtigten, die Elektricität auf den Krystallen in der Richtung am schnellsten verbreiten, in welcher das Licht sich relativ am schnellsten fortpflanzt.

Auch mit den thermischen Eigenschaften der Krystalle, wie sie von Herrn v. Sénarmont angegeben sind, zeigt sich eine grofse Uebereinstimmung in sofern, als auch die in dieser Beziehung beobachteten Erscheinungen sich eng an die optischen Verhältnisse anschliefsen; indefs möchte eine genauere Vergleichung erst bei einer weiteren und nebeneinander laufenden Ergründung der thermischen und elektrischen Eigenschaften einer gröfseren Anzahl von Kry-

1) Herschel: vom Licht, 1831, S. 663.

stallen, als es bis jetzt geschehen ist, einen ausgedehnteren Nutzen versprechen. — Möge es mir für jetzt nur gelungen seyn, durch die vorliegende Versuchsreihe einen neuen Beweis zu liefern, durch wie innige Beziehungen die von den verschiedenen physikalischen Agentien ausgeübten Wirkungen mit der Form und Constitution der Körper, in welchen sich ihre Thätigkeit zeigt, und untereinander verbunden sind.

III. *Bestimmung der Constanten, von welcher die Intensität inducirter elektrischer Ströme abhängt; von G. Kirchhoff.*

Die mathematischen Gesetze der inducirten elektrischen Ströme sind von Neumann und Weber aufgestellt worden; in dem Ausdrucke, den beide für die Intensität eines inducirten Stromes gefunden haben, kommt aufser Gröfsen, die in jedem gegebenen Falle gemessen werden müssen, eine Constante vor, die ein für allemal durch Versuche ermittelt werden mufs, und die Neumann durch ε bezeichnet. Diese zu bestimmen, habe ich unternommen.

Wird die relative Lage eines geschlossenen Stromes und eines geschlossenen Leiters verändert, so wird in dem letzteren ein Strom inducirt; die Intensität des inducirten Integralstroms, d. h. die Elektricitätsmenge, die während der Dauer der Bewegung durch einen jeden Querschnitt getrieben wird, ist nach Neumann = dem Unterschiede der Potentiale des Stroms in Beziehung auf den Leiter, diesen von der Einheit des Stroms durchflossen gedacht, in der End- und Anfangslage, dieser Unterschied multiplicirt mit ε, dividirt durch den Widerstand des Leiters. Das Potential zweier Ströme in Bezug auf einander, ist die halbe negative Summe der Producte der Bahnelemente des einen Stroms mit den Bahnelementen des anderen, jedes Product

zweier Elemente mit ihren Intensitäten und dem Cosinus ihrer Neigung gegen einander multiplicirt und durch ihre Entfernung dividirt [1]).

Um ε als Zahl angeben zu können, mufs man Einheiten für die Zeit, den Raum und den Widerstand oder die Leitungsfähigkeit einführen. Als Einheit für die letztere habe ich die Leitungsfähigkeit eines Kupferdrahtes, den ich bei meinen Versuchen benutzte, angenommen; da die Leitungsfähigkeit des Kupfers zwischen gewissen Gränzen variirt, so ist daher bei der Angabe des Zahlenwerthes von ε nur eine beschränkte Genauigkeit von Interesse.

Der Weg, der sich am natürlichsten zur Bestimmung von ε mir darzubieten scheint, ist der, dem Leiter, in welchen ein Strom inducirt werden soll, so wie dem Leiter des inducirenden Stromes Formen zu geben, für welche man das Potential, welches sie, von der Einheit des Stromes durchflossen, aufeinander ausüben, berechnen kann, die Intensität des inducirenden Stromes durch die Ablenkung zu messen, welche er einer Multiplicatornadel ertheilt, und den Ausschlag zu beobachten, den der inducirte Strom bei einer zweiten Multiplicatornadel hervorbringt. Diesen Weg habe ich eingeschlagen, mit der Modification jedoch, dafs ich mich nur einer Magnetnadel bediente, und an dieser zugleich die Ablenkung für den ersten, und den Ausschlag für den zweiten Strom beobachtete.

Ich will den Gedanken der angewandten Methode zuerst auseinandersetzen. Aus den Drähten zweier Drahtrollen, R_1, R_2, die in einer solchen Nähe sich befinden, dafs die eine auf die andere inducirend wirken kann, einem Multiplicator M und einer Kette K sey eine Schliefsung gebildet, und zwei Punkte dieser Schliefsung, von denen der eine zwischen den beiden Rollen, der andere zwischen Multiplicator und Kette liegt, durch einen Draht verbunden. Nennen wir die drei Wege zwischen den beiden eben bezeichneten Punkten 1, 0, 2, wie die in Figur 5

1) Neumann: Ueber ein allgemeines Princip der mathematischen Theorie inducirter elektrischer Ströme; Abhandl. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1848.

Taf. II. beigeschriebenen Zahlen andeuten, ihre Widerstände w_1, w_0, w_2 und die Intensitäten der Ströme, welche sie in den durch Pfeile bezeichneten Richtungen durchfliefsen, J_1, J_0, J_2, die elektromotorische Kraft der Kette endlich E, so haben wir:

$$J_1 = J_0 + J_2, \qquad J_1 w_1 + J_0 w_0 = E$$
$$J_2 w_2 - J_0 w_0 = 0$$

woraus sich ergiebt:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{w_0}{w_0 + w_2}$$

Wird nun die eine der beiden Rollen, R_2, eine gewisse Strecke fortgeführt, so werden in ihr sowohl, als in der andern Ströme inducirt; die Summe der elektromotorischen Kräfte, die in R_1 inducirt werden, sey e_1, die Summe der in R_2 inducirten e_2; ferner seyen die Elektricitätsmengen, die durch diese Kräfte durch die Wege 0, 1, 2 getrieben werden, d. h. die Intensitäten der in diesen Drähten hervorgebrachten Integralströme i_0, i_1, i_2, dann ist:

$$i_1 = i_0 + i_2 \qquad i_1 w_1 + i_0 w_0 = e_1$$
$$i_2 w_2 - i_0 w_0 = e_2$$

woraus man findet:

$$i_2 = \frac{e_2 (w_0 + w_1) + e_1 w_0}{w_0 w_1 + w_1 w_2 + w_2 w_0}$$

Nennen wir die Summe der elektromotorischen Kräfte, welche in R_2 inducirt worden wären, wenn R_1 von der Einheit des Stromes durchflossen würde, e, so ist dieses auch die Summe der elektromotorischen Kräfte, welche in R_1 inducirt worden wären, würde R_2 von der Einheit des Stromes durchflossen; dann bezeichnen wir das Potential der beiden Drahtrollen in Bezug auf einander, beide von der Einheit des Stromes durchflossen gedacht, vor der Bewegung von R_2 durch P, nach der Bewegung von R_2 durch Q, so ist jede dieser beiden Summen $= \varepsilon\,(Q - P)$, wo ε die Constante ist, die wir bestimmen wollen. Durch Einführung der Gröfse e erhalten wir:

$$e_1 = J_2\, e \qquad e_2 = J_1\, e$$

$$i_2 = e \, \frac{J_1 (w_1 + w_0) + J_2 w_0}{w_0 w_1 + w_1 w_2 + w_2 w_0}$$

und durch Benutzung jener Formel für $\frac{J_2}{J_1}$:

$$\frac{i_2}{J_2} = \frac{e}{w_0} \frac{(w_0 + w_1)(w_0 + w_2) + w_0^2}{w_0 w_1 + w_1 w_2 + w_2 w_0}$$

Bei den angestellten Versuchen war w_0 verschwindend klein gegen w_1 und w_2; bei Berücksichtigung dieses Umstandes wird die gefundene Gleichung:

$$\frac{i_2}{J_2} = \frac{e}{w_0}$$

Setzen wir hierin für e seinen Werth $\varepsilon\ (Q - P)$, und drücken ε aus, so finden wir:

$$\varepsilon = \frac{i_2}{J_2} \frac{w_0}{Q - P}$$

Bei den angestellten Versuchen wurde die eine Drahtrolle aus der Fläche der anderen in eine Entfernung fortgeführt, die als unendlich betrachtet werden konnte. Es ist daher $Q = o$ und

$$\varepsilon = - \frac{i_2}{J_2} \frac{w_0}{P}$$

Berechnet man also P, und bestimmt $\frac{i_2}{J_2}$, so kann man, wenn man w_0 kennt, den Werth von ε ermitteln. Aus den folgenden Betrachtungen geht hervor, wie sich $\frac{i_2}{J_2}$ experimentell bestimmen läfst.

Ich nenne die horizontale Componente des Erdmagnetismus H; das horizontale magnetische Moment der Multiplicatornadel μ; das horizontale Drehungsmoment, welches ein der Einheit gleicher Strom in dem Multiplicatordrahte auf die Nadel ausübt, wenn diese sich im magnetischen Meridiane befindet, M. Wird die Kette in Wirksamkeit gesetzt, beginnt also ein Strom von der Intensität J_2 durch den Multiplicatordraht zu fliefsen, so wird die Gleichgewichtslage des Magnets um einen Winkel α abgelenkt, der wenn er klein genug ist, durch die Gleichung:

$$H \mu \alpha + J_2 M = 0$$

bestimmt ist. Um diese neue Gleichgewichtslage wird der Magnet Schwingungen machen; der Winkel, um den er sich zur Zeit t von ihr entfernt hat, sey u, sein Trägheitsmo-

ment K, dann gilt für u, vorausgesetzt dafs dieses ebenfalls sehr klein ist, die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = - \frac{H\mu(u+\alpha) + MJ_2}{K}$$

Diese wird, wenn man die Gleichung für α berücksichtigt:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = - \frac{H\mu}{K} u$$

Rechnen wir die Zeit von einem Augenblicke an, für den $u = o$ ist, so wird das Integral derselben:

$$u = A \sin t \sqrt{\frac{H\mu}{K}}$$

Nun nehmen wir an, dafs zur Zeit t^0 die eine Rolle sich zu bewegen anfange; zu gleicher Zeit beginnt der inducirte Strom in dem Multiplicatordrahte; dieser währe bis zur Zeit $t^0 + \tau$. Zwischen den Zeiten t^0 und $t^0 + \tau$ gilt dann für u eine andere Differentialgleichung, nämlich die folgende:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = - \frac{H\mu u + \int m\, J ds}{K}$$

wo die Bedeutung der neu eingeführten Zeichen diese ist: ds ist ein Element des Multiplicatordrahtes. J die Intensität des inducirten Stromes in ds zur Zeit t, m das Drehungsmoment, welches ds, von der Einheit des Stromes durchflossen, auf den Magnet in der Lage ausübt, in der er sich zur Zeit t befindet. Da wir annehmen, dafs der Magnet sich nur um sehr kleine Winkel von dem magnetischen Meridiane entfernt, so können wir m auch als das Drehungsmoment definiren, das ds, von der Einheit des Stromes durchflossen, auf den Magnet ausübt, wenn dieser sich im magnetischen Meridiane befindet. Die Integration nach ds endlich ist über den ganzen Multiplicatordraht auszudehnen. Diese Differentialgleichung multipliciren wir mit dt und integriren sie von $t = t^0$ bis $t = t^0 + \tau$. Dadurch erhalten wir:

$$\left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0+\tau} - \left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0} = - \frac{H\mu}{K} \int_{t^0}^{t^0+\tau} u\, dt - \frac{1}{K} \int_{t^0}^{t^0+\tau} \int m\, J\, ds\, dt$$

wo die Indices $t^0 + \tau$ und t^0 anzeigen, dafs die in Paren-

these stehende Gröfse respective für $t = t^0 + \tau$ und $t = t^0$ genommen werden söll. Setzen wir τ áls sehr klein voraus, d. h. nehmen wir an, dafs die eine Drahtrolle mit sehr grofser Geschwindigkeit durch eine gewisse endliche Strecke bewegt werde, so verschwindet das erste Integral der rechten Seite unserer Gleichung, doch nicht so das zweite, weil in demselben Maafse als jene Geschwindigkeit, auch J wächst. Die beiden Integrationen des zweiten Integrals lassen sich aber ausführen, und es wird dasselbe $= i_2 M$; es ist nämlich m unabhängig von t, das Integral von Jdt, zwischen den Gränzen t^0 und $t^0 + \tau$ genommen, ist $= i_2$, hat also denselben Werth für alle Elemente ds, und mds, über den ganzen Multiplicatordraht integrirt, giebt M. Wir haben also:

$$\left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0 + \tau} = \left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0} - \frac{i_2 M}{K.}$$

Unserer Voraussetzung zufolge, dafs τ als unendlich klein betrachtet werden dürfe, haben wir ferner:

$$(u)_{t^0 + \tau} = (u)_{t^0}.$$

Von der Zeit $t^0 + \tau$ an gilt für u wiederum die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = -\frac{H\mu\, u}{K.}$$

Das Integral derselben ist jetzt aber ein anderes, indem die Constanten der Integration jetzt andere Werthe, als früher, erhalten müssen. Wir setzen das Integral:

$$u = A' \sin t \sqrt{\frac{H\mu}{K}} + B' \cos t \sqrt{\frac{H\mu}{K.}}$$

Die Constanten A' und B' sind so zu bestimmen, dafs $\left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0 + \tau}$ und $(u)_{t^0 + \tau}$ die eben abgeleiteten Werthe annehmen, wenn wir in diesen für $\left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0}$ und $(u)_{t^0}$ die Werthe setzen, die sich aus der Gleichung $u = A \sin t \sqrt{\frac{H\mu}{K}}$ ergeben. Die Gleichungen für A' und B' sind demnach, wenn wir der Kürze halber

$$\sqrt{\frac{H\mu}{K}} = \lambda$$

setzen, und wiederum die Kleinheit von τ berücksichtigen:

$$A' \sin \lambda t^0 + B' \cos \lambda t^0 = A \sin \lambda t^0$$

$$A' \cos \lambda t^0 - B' \sin \lambda t^0 = A \cos \lambda t^0 - \frac{i_2 M}{\lambda K.}$$

Nun wollen wir uns t^0 so gewählt denken, dafs $\sin \lambda t^0 = 0$, also $\cos \lambda t^0 = \pm 1$ ist, d. h. wir nehmen an, dafs der inducirte Strom in einem Augenblicke hervorgebracht werde, indem der Magnet durch seine Gleichgewichtslage geht. Unsere beiden Gleichungen zeigen dann, dafs $B' = 0$, also

$$u = A' \sin \lambda t$$

$$\text{und } A' \cos \lambda t^0 = A \cos \lambda t^0 - \frac{i_2 M}{\lambda K}$$

wird. Wir wollen den Werth ausdrücken, den u am Ende der ersten Schwingung, nachdem der inducirte Strom gewirkt hat, d. h. für $t = t^0 + \frac{\pi}{2\lambda}$ erhält; dieser Werth sey a', dann ist:

$$a' = A' \sin \left(\lambda t^0 + \frac{\pi}{2}\right) = A' \cos \lambda t^0$$

Ist ferner a der Werth von u, welcher am Ende derselben Schwingung stattgefunden haben würde, wenn der inducirte Strom nicht entstanden wäre, so ist:

$$a = A \sin \left(\lambda t^0 + \frac{\pi}{2}\right) = A \cos \lambda t^0$$

Wir haben daher:

$$a' - a = - \frac{i_2 M}{\lambda K} = - \frac{i_2 M}{\sqrt{H\mu K}}$$

Dividiren wir diese Gleichung durch die oben für α gefundene:

$$\alpha = - \frac{J_2 M}{H\mu}$$

so erhalten wir:

$$\frac{i_2}{J_2} = \frac{a' - a}{\alpha} \sqrt{\frac{K}{H\mu}}$$

Führen wir die Schwingungsdauer der Nadel, $T = \pi \sqrt{\frac{K}{H\mu}}$ ein, so wird diese Gleichung:

$$\frac{i_2}{J_2} = \frac{a' - a}{\alpha} \frac{T}{\pi.}$$

Beobachtet man also die Schwingungsdauer T und die drei Winkel a', a, α, so kann man $\frac{i_2}{J_2}$ berechnen, und hieraus, wie schon oben angegeben, ε finden.

Es ist dieses der Gedanke der angewandten Methode, der aber einige Veränderungen erleiden mufste. Ein Umstand, der bei der Bestimmung von $\frac{i_2}{J_2}$ noch zu berücksichtigen war, ist der, dafs durch die Bewegung des Magnets in dem Multiplicatordrahte, wenn er geschlossen ist, Ströme inducirt werden, welche die Schwingungen dämpfen.

Die Intensität des Stromes, der in jedem Augenblicke in dem Multiplicatordrahte inducirt wird, ist proportional mit der jedesmaligen Geschwindigkeit des Magnets und mit dem negativen Drehungsmomente, welches ein der Einheit gleicher Strom in dem Multiplicatordrahte auf den Magnet ausüben würde, d. h. proportional mit $- M \frac{du}{dt}$; das Drehungsmoment, welches dieser Strom auf den Magnet ausübt, ist also proportional mit $- M^2 \frac{du}{dt}$; wir setzen es $= - 2\beta \frac{du}{dt}$. Die Differentialgleichung, der u bis t^0 und von $t^0 + \tau$ an genügt, ist also:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{2\beta}{K} \cdot \frac{du}{dt} + \frac{H\mu}{K} u = o.$$

Rechnen wir t von einem Augenblicke an, für den $u = o$ ist, und setzen der Kürze wegen:

$$\frac{H\mu}{K} - \frac{\beta^2}{K^2} = \lambda^2 \qquad \frac{\beta}{K\lambda} = \eta$$

so ist das Integral der Gleichung, welches von $t = o$ bis $t = t^0$ gilt:

$$u = A . e^{-\eta\lambda t} \sin \lambda t$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen bezeichnet. Von $t^0 + \tau$ an gilt ein anderes Integral, nämlich:

$$u = A' e^{-\eta\lambda t} \sin \lambda t + B' e^{-\eta\lambda t} \cos \lambda t.$$

Die Bedingungsgleichungen:

$$(u)_{t^0 + \tau} = (u)_{t^0}, \quad \left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0 + \tau} = \left(\frac{du}{dt}\right)_{t^0} - \frac{i_2 M}{K}$$

haben unveränderte Gültigkeit behalten, und aus diesen findet man, wenn man wiederum $\sin \lambda t^0 = o$ annimmt:

$$B' = o$$

$$\text{also } u = A' e^{-\eta \lambda t} \sin \lambda t$$

$$\text{und } A' \cos \lambda t^0 = A \cos \lambda t^0 - \frac{i_2 M}{\lambda K} e^{\eta \lambda t^0}$$

Das erste Maximum oder Minimum nach der Wirkung des inducirten Stromes findet statt

$$\text{für } \lambda t = \lambda t^0 + \operatorname{arc\,cotg} \eta$$

und in demselben Augenblicke würde ein Maximum oder Minimum stattgefunden haben, wäre der inducirte Strom nicht entstanden. Nennen wir wiederum das Maximum oder Minimum, welches wirklich stattfindet a', dasjenige, welches eingetreten wäre, hätte der inducirte Strom nicht gewirkt, a, so haben wir:

$$a' = \frac{A'}{\sqrt{1+\eta^2}} e^{-\eta \lambda t^0} e^{-\eta \operatorname{arc\,cotg} \eta} \cos \lambda t^0$$

$$a = \frac{A}{\sqrt{1+\eta^2}} e^{-\eta \lambda t^0} e^{-\eta \operatorname{arc\,cotg} \eta} \cos \lambda t^0$$

Aus diesen beiden Gleichungen, in Verbindung mit der Gleichung zwischen A und A' ergiebt sich:

$$a' - a = - \frac{i_2 M}{\lambda K} \frac{1}{\sqrt{1+\eta^2}} e^{-\eta \operatorname{arc\,cotg} \eta}$$

Dividirt man diese Gleichung durch diejenige für α und benutzt den Werth von λ, so findet man

$$\frac{a' - a}{\alpha} = \frac{i_2}{J_2} \sqrt{\frac{H\mu}{K}} e^{-\eta \operatorname{arc\,cotg} \eta}$$

oder

$$\frac{i_2}{J_2} = \frac{a' - a}{\alpha} \frac{T}{\pi} e^{\eta \operatorname{arc\,cotg} \eta}$$

wo T die Schwingungsdauer des Magnets bei ungeschlossenem Multiplicatordrahte bezeichnet. Um η zu bestimmen, müssen Versuche über die Abnahme der Schwingungen des Magnets bei geschlossenem Multiplicatordrahte angestellt werden; aus diesen ergiebt sich η leicht, da $e^{-\eta\pi}$ das Verhältnifs zweier aufeinanderfolgenden Schwingungsbögen ist.

Ein zweiter Umstand, welcher eine Complication der Beobachtungen nöthig machte, war die Schwierigkeit der genauen Bestimmung von w_0. Ich umging diese dadurch, dafs ich eine Einrichtung traf, vermöge deren ich w_0 beliebig verkleinern oder vergröfsern konnte, und dann für zwei verschiedene Werthe von w_0 $\frac{i_2}{J_2}$ beobachtete. Es sei

$$\text{für } w_0 = w'_0 \quad \frac{i_2}{J_2} = \left(\frac{i_2}{J_2}\right)'$$

$$\text{für } w_0 = w_0'' \quad \frac{i_2}{J_2} = \left(\frac{i_2}{J_2}\right)''$$

dann hat man die Gleichungen:

$$\varepsilon = -\left(\frac{i_2}{J_2}\right)' \frac{w_0'}{P}$$

$$\varepsilon = -\left(\frac{i_2}{J_2}\right)'' \frac{w_0''}{P}$$

und aus diesen folgt:

$$\varepsilon = -\frac{w_0' - w_0''}{\left(\frac{J_2}{i_2}\right)' - \left(\frac{J_2}{i_2}\right)''} \frac{1}{P}.$$

Hiernach hat man nur nöthig, die Differenz $w'_0 - w''_0$ anzugeben, und das läfst sich leichter thun.

Eine Veränderung in dieser Formel für ε mufste endlich noch aus folgendem Grunde vorgenommen werden. Ich hatte die eine Drahtrolle, R_1, aus zweien zusammengesetzt, einer inneren und einer äufseren, zwischen welche ich den inducirenden Strom sich theilen liefs. Ich traf diese Anordnung, um bei der vorhandenen Kette einen stärkeren Inductionsstrom zu erhalten. An die Stelle von P mufste daher eine andere Gröfse treten, und zwar, wenn man P' und P'' die Potentiale des inneren und des äufseren Theiles von R_1 in Bezug auf R_2 nennt, w_1' und w_1'' die Widerstände des inneren und des äufseren Theiles von R_1, der Ausdruck:

$$P' \frac{w_1''}{w_1' + w_1''} + P'' \frac{w_1'}{w_1' + w_1''}$$

Ich wende mich jetzt zur Angabe der Versuche selbst. Die vorkommenden Längenmaafse gebe ich in preufsischen Zollen an. Der Magnet, dessen Ablenkungen ich beobachtete,

hatte eine Länge von 4 Zoll, eine Breite und eine Dicke von $\frac{1}{4}$ Z. Er war mit einem Spiegelapparate versehen, das Fernrohr und die Scale waren etwa 12 Fufs von dem Spiegel entfernt, ein Scalentheil hatte die Länge von 0,1 Zt.; war demnach ein Scalentheil durch den Verticalfaden des Fernrohrs gegangen, so hatte sich der Magnet ungefähr um 1′ 12″ gedreht. Der Multiplicator enthielt ungefähr 200 Windungen und eine Drahtlänge von 280 Fufs. Der zu ihm verwendete Kupferdraht hatte einen Durchmesser von $\frac{1}{66}$ Z. Gleicher Draht war zur Anfertigung der Rollen benutzt; der Draht der kleineren Rolle, R_2, erfüllte einen cylindrischen Ring von 1 Z. Höhe, 0,5 Z. innerem, 1,155 Z. äufserem Radius; von den beiden Drähten der gröfseren Rolle, R_1, erfüllte der eine einen cylindrischen Ring von 1 Z. Höhe, 1,3 Z. innerem, 1,48 Z. äufserem Radius, der andere einen cylindrischen Ring von 1 Zoll Höhe, 1,48 Z. innerem, 1,66 Z. äufserem Radius. Bei der kleineren Rolle lagen in der Richtung der Höhe 45, in der Richtung des Radius 28 Windungen neben einander, bei jedem der beiden Theile der gröfseren Rolle 48 in der Richtung der Höhe, 8 in der Richtung des Radius. Die Gestelle der beiden Drahtrollen waren von Messing; sie waren so aufgestellt, dafs ihre Axen in dieselbe Verticale, ihre Grundflächen in dieselben horizontalen Ebenen fielen. Die Induction wurde dadurch hervorgebracht, dafs die kleinere Drahtrolle aus dieser Lage in die Höhe gezogen wurde; vermittelst eines Fadens, der in dem Mittelpunkte ihrer oberen Fläche befestigt und über eine kleine Rolle, die sich über ihr befand, geführt war. Die freien Enden des Drahtes der beweglichen Drahtrolle waren um einander gewunden, dann war aus ihnen eine auseinandergezogene Spirale gebildet, diese nach oben geführt, hier festgebunden, und nach unten zurückgeleitet.

In Bezug auf den Apparat bemerke ich noch, dafs die Möglichkeit, w_0 nach Belieben zu verändern, erreicht war durch ein, an einem ausgespannten Drahte verschiebbares Quecksilbernäpfchen. Beobachtungen wurden bei zwei ver-

schiedenen Werthen von w_0, w_0' und w_0'', also bei zwei verschiedenen Stellungen des Quecksilbernäpfchens, angestellt; die Differenz $w_0' - w_0''$, auf deren Kenntnifs es ankam, war = dem Widerstande eines Kupferdrahtes von dem Querschnitte des ausgespannten und der Länge der Strecke, um welche das Quecksilbernäpfchen verschoben worden war. Diese Länge war 14,097 Z.; der Querschnitt des ausgespannten Kupferdrahtes hatte sich aus seinem absoluten und seinem specifischen Gewichte, und seiner direct gemessenen Länge = 0,4061 Quadratlinien ergeben. Setzt man die Leitungsfähigkeit dieses Drahtes = 1, so wird $w_0' - w_0'' =$ dem Quotienten aus diesem Querschnitte in jene Länge, d. h.

$$= 5000 \frac{1}{1 Z.}$$

Für w_0'' war ein so kleiner Werth von w_0 gewählt, als es die Vorrichtung erlaubte; dieser war etwa der 20ste Th. der Differenz $w_0' - w_0''$. Die Kette, die ich anwandte, bestand aus 6 kleinen Daniellschen Bechern, die voltaisch mit einander verbunden waren.

Ich gebe jetzt das unmittelbare Protocoll eines Satzes der Beobachtungen an, die angestellt sind, um $\frac{J_2}{i_2}$ für die beiden Werthe von w_0 zu ermitteln. Es bezieht sich derselbe auf den gröfseren Werth von w_0:

66,6
67,5
110,5
15
30,4
15,8
29,6.

Die Bedeutung dieser Zahlen ist die folgende: Es wurde die bewegliche Rolle in die Lage gebracht, dafs sie mit der festen in *einer* Höhe sich befand; dann wurde die Kette in Wirksamkeit gesetzt. Hierdurch erhielt der Magnet eine neue Gleichgewichtslage, um welche er Schwingungen machte;

er wurde so weit beruhigt, indem der Strom der Kette zu passenden Zeiten unterbrochen und wieder hergestellt wurde, bis der Verticalfaden scheinbar nur von 66,6 bis 67,5 ging; als er von 67,5 kommend, in $\frac{66,6 + 67,5}{2}$ d. h. in 67,05 sich befand, wurde die bewegliche Drahtrolle schnell in die Höhe gezogen; der Faden des Fernrohrs ging bis 110,5. Darauf wurde der Strom der Kette unterbrochen, zu einem Zeitpunkte der so gewählt war, dafs die Schwingungen des Magnets gedämpft wurden, und 4 aufeinanderfolgende Elongationen beobachtet; es sind dieses die 4 letzten der angegebenen Zahlen. Nimmt man aus diesen die arithmetischen Mittel, und aus diesen wiederum die Mittel, so erhält man, wie bekannt, den Scalenpunkt, der dem magnetischen Meridiane entspricht; dieser ist bei der angeführten Beobachtungsreihe 22,9. Das Mittel aus den beiden ersten Zahlen d. h. 67,05 giebt den Scalenpunkt, welcher der Gleichgewichtslage des Magnets unter dem Einflufse des galvanischen Stroms entspricht; die Differenz 67,05 — 22,9 d. h. 44,15 ist also der oben mit α bezeichnete Winkel. Wäre der inducirte Strom nicht entstanden, so hätte der Magnet statt der beobachteten Elongation 110,5 die Elongation 66,6 gehabt; die Differenz 110,5 — 66,6 d. h. 43,9 ist also unser $a' - a$.

Aus Wiederholungen desselben Versuches, theils bei unveränderter Anordnung, theils nachdem die Richtungen des inducirenden und des inducirten Stromes oder die Richtung eines dieser beiden durch passend angebrachte Commutatoren umgekehrt worden waren, ergaben sich folgende Werthe für *log Brig.* $\frac{a' - a}{\alpha}$:

9,9976.	9,9991.	9,9974.	0,0018.	0,0030.	0,0036	9,9986.
0,0019.	0,0036.	0,0038.	0,0043.	9,9964.	0,0001.	9,9997.
0,0037.	0,0050.	0,0041.	0,0061.	0,0014.	9,9959.	0,0001.

Ich wandte das Mittel aus allen diesen Zahlen an; dieses ist 0,0013.

Für den kleineren Werth von w_0 durfte $\frac{a' - a}{\alpha}$ nur mit

geringerer Genauigkeit bestimmt werden; für diesen fand ich aus 4 Beobachtungen für $log\ Brig: \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha}$ die Werthe:

1,235, 1,250, 1,211, 1,232.

Das Mittel hieraus ist: 1,232.

Aus diesen beiden Zahlen mufste $\left(\frac{J_2}{i_2}\right)'$ und $\left(\frac{J_2}{i_2}\right)''$ berechnet werden. Die Schwingungsdauer des Magnets bei ungeschlossenem Multiplicatordrahte, T, hatte sich gefunden:

$= 7'', 095$ mitt. Zeit

und Beobachtungen über die Abnahme der Schwingungen, die geschahen, während der Multiplicatordraht auf dieselbe Weise geschlossen war, als bei den eben beschriebenen Versuchen, hatten das logarithmische Decrement, d. h. nach unserer Bezeichnung $log\ Brig.\ e^{\eta\pi}$ ergeben:

$= 0,0267.$

Hieraus folgte:

$$lg\ e^{\eta\, arc\, cotg\, \eta} = 0,0132$$

und

$$\left(\frac{J_2}{i_2}\right)' = 0,4283\ \frac{1}{1''}$$

$$\left(\frac{J_2}{i_2}\right)'' = 0,0252\ \frac{1}{1''}.$$

Die Potentiale P' und P'' habe ich unter der Voraussetzung berechnet, dafs für die Windungen einer jeden der Drahtrollen Kreise substituirt werden könnten, die in gleichen, als unendlich klein zu betrachtenden Zwischenräumen lägen. Durch diese Voraussetzung wurde das Potential je zweier Drahtrollen ein 6faches Integral; zu integriren war nach den Peripherien, den Höhen und den Radien der beiden Rollen. Die 4 ersten Integrationen liefsen sich analytisch mit Hülfe elliptischer Transcendenten ausführen, und die numerische Berechnung der Potentiale hätte keine Schwierigkeit gehabt, wenn nicht die Integrationen nach den Radien hinzugekommen wären; um diese auszuführen, mufste ich zu mechanischen Quadraturen meine Zuflucht nehmen, und diese erforderten eine ziemlich mühsame Rechnung. Das Resultat war

$$P' = -\ 2\ 229\ 000\ Zoll$$
$$P'' = -\ 2\ 519\ 000\ Zoll$$

und hieraus ergab sich:

$$P = P' \frac{w_1''}{w_1' + w_1''} + P'' \frac{w_1'}{w_1' + w_1''} = -\ 2\ 383\ 000\ Z.$$

Es wird hiernach, wenn man die Leitungsfähigkeit des Kupfers = 1 setzt:

$$\varepsilon = \frac{1}{192\ Quadratzoll.}$$

Dieses Resultat läfst sich auch folgendermafsen aussprechen:

Es ist die Constante $\varepsilon = 1$, wenn man als Einheit der Geschwindigkeit die Geschwindigkeit von 1000 Fufs in der Sekunde, als Einheit des Widerstandes den Widerstand eines Kupferdrahtes von einer Quadratlinie Querschnitt und 0,434 Zoll Länge annimmt.

IV. *Untersuchung über die latente Schmelzwärme, von Hrn. C. C. Person.*

(*Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XXIV., p.* 129.)

Zweiter Theil [1]).

Bestimmung der Gesammtwärme in Körpern und des absoluten Nullpunktes.

Im ersten Theil dieser Untersuchungen hat man gesehen, dafs die latente Schmelzwärme einer selben Substanz sich ändert mit der Temperatur, bei welcher die Aenderung des Aggregatzustands geschieht, dafs z. B. das Wasser, wenn es bei — 10° C. gesteht, nur 74,2 Wärmeeinheiten entwickelt, während es deren 79 ausgiebt, sobald es bei 0° gefriert, und dafs im Allgemeinen die latente Wärme gegeben wird durch die Formel

$$(160 + t)\ \delta = l$$

1) Der erste Theil findet sich in diesen Annal. Bd. 74, S. 409 u. 509. P.

worin t die Temperatur, bei der die Aenderung des Aggregatzustands geschieht, und δ den Unterschied der specifischen Wärmen beim starren und flüssigen Zustand bezeichnet.

Es wurde dann erkannt, dafs diese Formel sich nicht allein beim Wasser bewährt, sondern auch beim Phosphor, Schwefel, salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali, d. h. bei sehr verschiedenartigen Substanzen, deren latente Wärmen von 5 bis 79 Einheiten und deren Schmelzpunkte 0° bis 340° C. gehen.

Physikalisch bedeutet diese Formel, dafs der Unterschied der beiden specifischen Wärmen, addirt vom Schmelzpunkt bis zum Punkte -160° C., die latente Wärme giebt. Es handelt sich nun darum nachzusehen, weshalb die Gränze von 160° unter Null dieselbe sey für die verschiedenen Substanzen.

A. a. O. S. 526 haben wir bemerkt, dafs die Formel so: $(160 + t)\, c + l = (160 + t)\, C$ geschrieben werden könne, und daraus folge, dafs die Wärme $(160 + t)\, c + l$, welche in einer flüssigen Masse zwichen dem Schmelzpunkt und -160° C. enthalten ist, sich berechnen lasse, wie wenn die Masse flüssig bliebe und seine specifische Wärme C behielte. Es giebt also in der Temperatur -160° C. etwas ganz Besonderes, und wirklich werden wir sehen, dafs man sie als die möglichst niedrige Temperatur betrachten mufs, als diejenige, bei welcher keine Wärme mehr in den Körpern vorhanden ist.

Die sämmtliche in einem Körper enthaltene Wärme wird also bekannt seyn, wenn man ihr *Verhältnifs* und ihren *Unterschied* mit der in einem andern Körper enthaltenen Wärme kennt. Wäre das Verhältnifs der specifischen Wärmen constant, so würde diefs Verhältnifs genau das der Gesammtwärmen seyn. In Wahrheit aber variirt es mit der Temperatur, jedoch wenig, so dafs man es angenähert als das Verhältnifs der in zwei Körpern zwischen denselben Temperaturgränzen enthaltenen Wärmemengen ansehen kann, besonders wenn diese Gränzen ein Intervall von kaum 200 Graden umfafst. Um eine Idee von der Kleinheit des Feh-

lers zu erhalten, den man begeht, wenn man das Verhältnifs als constant annimmt, wollen wir nach dieser Hypothese die in verschiedenen Substanzen zwischen 0° und 300° C. enthaltenen Wärmen aus den Versuchen von Dulong und Petit berechnen:

	Wärmegehalt zwischen 0° und 300° C.		
	berechnet	gefunden	Fehler
Eisen	32,9	36,5	0,10
Zink	27,8	30,4	0,09
Silber	16,7	18,3	0,09
Glas	53,1	57,0	0,07
Kupfer	28,5	30,4	0,06
Platin	10,0	10,6	0,06
Quecksilber	9,9	10,5	0,06
Antimon	15,7	16,5	0,05

Wie man sieht, beträgt für ein Intervall von 300° der gröfste Fehler nur ein Zehntel des wahren Werthes, und im Mittel nur 0,06 oder 0,07. Für ein Intervall von 200° würde der Fehler nicht einmal halb so grofs seyn. So giebt zwischen 0 und 200° für das Eisen die Rechnung 22 und der Versuch 23 Einheiten, also beträgt der Fehler nur 0,04. Und da die Variation der specifischen Wärme in niederen Temperaturen kleiner ist als in höheren, so darf man erwarten, dafs bei Intervallen unterhalb Null die Fehler noch geringer seyen.

Bezeichnen wir nun mit x und x^1 die Gesammtwärmen des Eisens und eines anderen Körpers vom gewöhnlichen Nullpunkt aus, und mit c und c^1 die specifischen Wärmen, so hat man, nach dem oben Gesagten, sehr angenähert: $\frac{x}{x^1} = \frac{c}{c^1}$, wenigstens wenn das Intervall nur etwa 200 Grade beträgt, und diefs ist der Fall, wie wir sehen werden. Hiedurch kennen wir schon das *Verhältnifs* der Gesammtwärmen; es bleibt nun noch ihren *Unterschied* zu ermitteln. Allein dieser Unterschied wird nur vollkommen bekannt seyn, wenn wir das Wasser zum Vergleichspunkt nehmen, denn wir haben $x^1 - x = l$, wo l die latente Wärme $=$ 79,2 Einheiten bezeichnet.

Allein dann scheint die Relation $\frac{x}{x^1} = \frac{c}{c^1}$ als eine zu gewagte Anwendung des Princips der Proportionalität der gesammten mit den specifischen Wärmen; denn c^1 wird die specifische Wärme des flüssigen Wassers unter Null und dieser Fall weicht ab von den in der Tafel enthaltenen.

Um auf diesen Einwurf zu antworten, bemerke ich zuvor, dafs das Wasser seine specifische Wärme nicht ändert, wenn es unter Beibehaltung des flüssigen Zustands unter Null hinabsinkt. Ich habe diefs auf zweierlei Weise bewiesen [1]). Ich füge hinzu, dafs die bei gleichem Gewicht zwischen 0° und — 160° C. im Eise und flüssigen Wasser enthaltenen Wärmen genau im Verhältnifs der specifischen Wärmen stehen. Denn die zwischen diesen Gränzen in 1 Kilogrm. Eis enthaltene Wärme ist — $160\ c$, die in einem Kilogr. Wasser enthalten $= 160\ c + l$; aber vermöge der Gleichung $(160 + t)\ \delta = l$, welche ein Resultat der Erfahrung ist, haben wir $160\ c + l = 160\ c^1$, wo c^1 die specifische Wärme des Wassers bezeichnet. So kommt denn:

$$\frac{160\ c}{160\ c + l} = \frac{c}{c^1}.$$

Sehen wir demnach die Proportionalität sich für den Wärmegehalt zwischen 0° und — 160° bewähren, so ist es wohl natürlich sie auf den Fall anzuwenden, wenn die gesammten Wärmen wenig von den andern abweichen; und diefs ist genau der Fall.

Verhältnifs und Unterschied finden sich demnach bestimmt durch die Gleichungen:

$$\frac{x}{x^1} = \frac{c}{c^1} \text{ und } x^1 - x = l$$

in welchen

$$c = 0{,}504 \quad c^1 = 1 \text{ und } l = 79{,}2$$

woraus

$$x = 80{,}4 \text{ und } x^1 = 159{,}6$$

d. h. die in 1 Kilogrm. Eis bei 0° enthaltene Gesammt-

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXI. p.* 313. (Annalen Bd. 74, S. 427.)

wärme ist beinahe 80 Einheiten, und die bei derselben Temperatur in 1 Kilogrm. Wasser 160.

Bemerken wir, daſs für diese beiden Körper die gesammte Wärme 160 Mal so groſs ist als die für eine Erhöhung der Temperatur um einen Grad erforderliche. Nach der Relation $\frac{x}{x^1} = \frac{c}{c^1}$ muſs dieſs für jeden andern Körper eben so seyn. Bezeichnet z. B. x^1 die bei 0° in 1 Kilogrm. Schwefel enthaltene Wärme, und c^1 die specifische Wärme desselben im starren Zustand, so ergiebt sich

$$x^1 = \frac{x}{c}\, c^1 = 160\, c^1.$$

Wenn man also von einem bei 0° genommenen Körper das 160 fache der Wärme abzieht, die seine Temperatur um einen Grad zu ändern vermag, so enthält er keine Wärme mehr, d. h. seine Temperatur ist die des *absoluten Nullpunkts*. Somit findet man diesen absoluten Nullpunkt auf der Scale der Grade gleicher Capacitäten bei 160° unter dem gewöhnlichen Nullpunkt.

Hr. Pouillet hat gefunden, daſs die Temperatur des Himmelsraums, abgesehen von der Sonne, 160 Grade unter dem gewöhnlichen Nullpunkt betragen müsse, ohne jedoch ganz Null zu seyn. Dieſs ist kein Einwand gegen das von mir erlangte Resultat. Denn zunächst sind die Grade des Hrn. Pouillet nicht Grade gleicher Capacität, und dann schlieſst seine Bestimmung, gleich der meinigen, eine Unsicherheit von einigen Graden ein, und dieſs reicht hin, nicht allein keinen Widerspruch zwischen beiden Resultaten stattfinden zu lassen, sondern vielmehr Bestätigung.

Latente und specifische Wärme flüssiger Metalle.

Bisher habe ich beim Studium der latenten Wärme nur nicht-metallische Körper betrachtet; jetzt werde ich Metalle untersuchen.

Ich wandte hiezu dieselben Methoden wie bei den Salzen an; nur lieſs ich, da hier keine Auflösung zu fürchten stand, das Wasser des Calorimeters in die Büchse dringen,

wenn das Metall erstarrt und etwas erkaltet war; diefs kürzte den Versuch sehr ab. Da das Niveau alsdann im Calorimeter sank, so nahm die Erkaltungsgeschwindigkeit ein wenig ab; diese Abnahme wurde in Rechnung gezogen.

Die Erkaltung des Metalls, während der Handhabung des Eintauchens in das Calorimeter, ermittelte man durch einen vorherigen Versuch, der darin bestand, dafs man den Ofen über der Lampe fortdrehte und den Gang des in das Glaskügelchen getauchten Thermometers verfolgte. Man sah z. B. dafs, wenn dieser Gang regelmäfsig geworden, 680 Grm. Blei bei 350° um 2° in drei Sekunden sanken. Als demnach mit dieser Masse und bei dieser Temperatur der Act des Eintauchens etwa vier Sekunden dauerte, zog man von dem abgelesenen Thermometerstand, nachdem er stationär geworden, drei Grad ab.

Die Schmelzpunkte wurden bestimmt mit Thermometern aus Krystallglas von Choisy-le-Roi, deren Angaben man mittelst der Tafel des Hrn. Regnault auf die des Luftthermometers reducirt hatte. Diese Tafel wurde etwas erweitert um den Schmelzpunkt des Zinks zu erreichen. Durch eine Einrichtung, die ich in den *Comptes rendus de l'academie des sciences* beschrieben habe, konnten die Thermometer bis 460° C. gehen.

Die folgende Tafel umfafst dreizehn Versuche mit Zinn, Wismuth, Blei und Zink, und daraus sind die specifische Wärme C für den flüssigen Zustand und die latente Wärme l hergeleitet. Die Berechnung von l für das Zink setzt $C = 0{,}105$ voraus, was sich nicht sehr von der Wahrheit entfernen kann, da $c = 0{,}09555$ ist (Was die Bezeichnungen und Formeln betrifft, so sehe man den ersten Theil, Annal. Bd. 74, S. 419 und 513). Die Rechnungen sind in Bezug auf das Luftthermometer gemacht. Die zweite Tafel giebt die mittleren Werthe von C und l, hergeleitet aus der ersten.

Wärme, abgegeben von 1 Grm. Metall zwischen t^0 und t'^0.

	No. d. Versuchs	*M*	*T*	*T'*	*a*	*m*	*t* Quecks.	*t* Luft	*t'*	*μ*	*A*	Dauer	*C*	*l*
Zinn	I.	1023,0	12,329	19,458	— 586,0	231,7	346,0	337,0	19,6	0,86	32,798	41'	0,0638	
do.	II.	1020,0	13,535	18,882	— 342,0	207,6	248,5	245,7	19,0	0,83	27,001	37		14,157
do.	III.	1030,0	12,856	21,533	— 902,7	289,5	342,5	333,9	21,6	1,11	32,759	36	0,0636	
do.	IV.	1000.0	13,536	22,109	— 637,0	315,5	267,2	263,6	22,2	1,21	28,252	30		14,348
Wismuth	I.	1001,2	14,826	25,797	— 1306,0	508,2	371,9	360,1	25,9	1,15	23,413	34		
do.	II.	1010,0	15,377	26,833	— 1042,0	601,8	283,0	278,6	26,9	1,35	20,400	33	0,0366	12,580
do.	III.	1010,0	15,778	23,374	— 466,0	373,3	294,5	289,5	23,5	1,18	20,944	26	0,0360	12,699
Blei	I.	1010.0	15,724	24,642	— 1008,0	606,2	362,8	352,0	24,8	1,18	15,865	32	0,0402	5,364
do.	II.	1021,6	13,823	20,263	— 573,6	353,2	451,2	430,3	20,5	0,9	19,156	40		
do.	III.	1030,0	16,500	27,024	— 92,0	683,0	344,7	335,9	26,5	1,8	15,175	14	0,0402	5,375
Zink, gem.	I.	1010,0	14,918	22,338	— 778,0	120,9	444,0	424,4	22,4	0,7	66,050	39		27,60
do.	II.	1020,0	12,190	23,723	— 1244,0	187,7	447,0	426,7	23,8	1,04	66,956	43		28,36
Zink, destl.	III.	1020,0	15,709	30,760	— 262,0	229,0	447,5	427,2	30,8	1,02	66,43	23		28,43

Schmelzpunkt, specifische und latente Wärme.

	Schmelzpunkt nach dem		Specifische Wärme im		Latente Wärme.	Gränzen für den flüssigen Zustand.
	Queck-silber-	Luft-	starren	flüssigen		
	Thermometer.		Zustand.			
Zinn	235°,0	232°,7	0,05623	0,0637	14,252	250° u. 350°
Wismuth	270 ,5	266 ,8	0,0308	0,0363	12,640	280 u. 380
Blei	334 ,0	326 ,2	0,0314	0,0402	5,369	350 u. 450
Zink	433 ,3	415 ,3	0,09555		28,13	

Die specifischen Wärmen im festen Zustande sind die von Hrn. Regnault zwischen 0 und 100° gefundenen. Der Schmelzpunkt des destillirten Zinks ist 433°,3 C.; für das gewöhnliche Zink fand ich 434.

Eine merkwürdige Thatsache, die aus dieser Tafel hervorgeht, ist die, dafs bei den Metallen der Uebergaug aus dem flüssigen Zustand keine beträchtliche Aenderung in der specifischen Wärme herbeiführt; die Zunahme, die man bemerkt, ist von der Ordnung derjenigen, die Dulong in hohen Temperaturen bei starr bleibenden Metallen gefunden hat. Zur Stütze dieses Resultats bemerke ich, dafs Hr. Regnault für die specifische Wärme des Quecksilberatoms im flüssigen Zustand eine Zahl gefunden hat, die sehr wenig von denen abweicht, die er für die andern Metalle beim starren Zustand erhalten hat.

Warum führt aber der flüssige Zustand einen so geringen Unterschied in der specifischen Wärme der Metalle herbei? Der wahrscheinlichste Grund ist wohl der, dafs die Liquidität der Metalle im Vergleich zu der des Wassers, des Schwefels oder der Salze sehr unvollkommen ist.

Weil für die Metalle beinahe $\delta = o$, bewährt die Formel $(160 + t)\,\delta = l$ sich nicht. Indefs habe ich gefunden, dafs die latente Wärme der Metalle sich ändert wie die der übrigen Substanzen, wenn man es so einrichtet, dafs man sie unter ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt flüssig hat. In der d'Arcet'schen Legirung z. B. gestehen Zinn, Wismuth und Blei erst bei 96° C., allein in diesem Fall ist ihre latente Wärme weit geringer als die, welche wir so eben bei hohen Temperaturen fanden. Noch mehr: dieselbe Formel $(160 + t)\,\delta = l$, welche sich anfangs nicht zu bewähren scheint, kann dennoch die neue latente Wärme ausdrücken. Dazu reicht es hin, die Liquidität hinreichend zu definiren.

Bei den früher studirten nicht-metallischen Substanzen ist die Liquidität vollkommen und zugleich hat die specifische Wärme zum Maafs $c + \frac{l}{160 + t}$. Bei den Metallen

aber ist die Liquidität unvollkommen und ihre specifische Wärme geht kaum über c. Nimmt man an, im Zustand *wahrer Liquidität* (welche z. B. bei einer geringeren Molecular-Attraction stattfinden könnte) sey die specifische Wärme der Metalle auch $c + \frac{t}{160 + t}$, so erklären sich die Veränderungen, welche die latente Wärme mit der Temperatur des Schmelzens erleidet, und man kann diese latente Wärme selbst numerisch angeben, wir wir diefs bei den wahrhaft stabilen Legirungen, namentlich bei der d'Arcet-schen Legirung, sehen werden.

In einer anderen Abhandlung werde ich ein Gesetz für die latente Wärme der nicht legirten Metalle kennen lehren. Mit diesem Gesetz kann man, wenn die latente Wärme eines Metalls gegeben ist, die der übrigen Metalle durch Versuche finden, bei denen von Wärme gar nicht die Rede ist.

Messung der latenten und specifischen Wärmen in hohen Temperaturen durch die Erkaltungsmethode.

Rudberg hat die latente Wärme einiger Metalle gemessen, indem er ihre Erkaltung mit der einer Masse Quecksilber verglich. Folgendes Verfahren halte ich für genauer. Innerhalb einer Hülle von constanter Temperatur hänge man ein Kügelchen von dünnem Glase auf, das geschmolzenes Zinn und ein Thermometer enthält; die Erkaltungsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Dulong-Petit'sche Formel:

$$u = m\,(a^{T} - 1) + n\,T^{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

worin m und n constante Coëfficienten sind, T der Temperatur-Ueberschufs, $a = 1{,}0077$ $b = 1{,}233$. Die Herren de la Provostaye und Desains haben kürzlich diese Formel für den Fall einer Glashülle bestätigt; der Coëfficient m zeigt dann keine Veränderlichkeit; u ist hier in Wärmeeinheiten gerechnet; diefs ist erlaubt, weil die Formel sich immer bewährt, man mag die Capacitätsveränderungen des Quecksilbers in Rechnung ziehen oder nicht [1]), nur haben m und n nicht gleichen Werth in beiden Fällen.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XVI. p.* 422. (Annalen *Bd. 69, S.* 402.)

Da T fast während der ganzen Zeit der Erstarrung des Zinns unverändert bleibt, so hat man dadurch einen Werth von u, den man als sehr genau betrachten kann, nämlich:

$$u = \frac{pl + (pc + \mu)\,\Delta T}{\Delta t} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (B)$$

p ist das Gewicht des Zinns, l seine latente Wärme, c seine specifische Wärme, μ das Aequivalent des Thermometers und des Glaskügelchen, ΔT die Variation des Temperatur-Ueberschusses während der Entbindung von l, Δt die Zeit dieser Entbindung.

Hier die Data eines Versuchs: $p = 49{,}4$ Grm., $l = 14{,}3$; $c = 0{,}06$ für Temperaturen nahe am Schmelzpunkt, sey es im starren oder flüssigen Zustand; $\mu = 0{,}55$; $\Delta T = 8^\circ$; $\Delta t = 301''$ woraus $u = 2{,}4403$. Der Schmelzpunkt des Zinns ist $232^\circ{,}7$ C., auf dieser Temperatur blieb das Thermometer etwa 200 Sekunden; während der übrigen Zeit Δt variirte es 4° bald darüber, bald darunter. Hienach nehme ich 232,7 als mittlere Temperatur an, und da die umgebende Temperatur beinahe $13^\circ{,}7$ war, so giebt diefs $T = 219$.

Nun bestimme ich mittelst des Newton'schen Gesetzes zwischen engeren Gränzen einen zweiten Werth von u in der Nähe von 100°. Bezeichnet man mit v die Erkaltungsgeschwindigkeit in Graden, so hat man:

$$v = \frac{T}{\tau} \, log \, \frac{T_0}{T_1} = aT$$

wo T_0 und T_1 zwei durch die Zeit τ getrennte Temperatur-Ueberschüsse und T fast das Mittel zwischen T_0 und T_1.

Zunächst versichere ich mich, dafs in dem betrachteten Intervall das Integral der Gleichung den Gang der Erkaltung wohl vorstelle, d. h. genau den beobachteten Temperatur-Ueberschufs wiedergebe. Diefs Integral ist $log\, T = log\, T_0 - at$. Aber mit den Werthen $T_0 = 100$, $T_1 = 78$, $\tau = 97''$ erhält man $a = 0{,}00256$; für $t = 45''$ kommt dann $T = 89$, was in der That der beobachtete Werth ist. Für diesen Temperatur-Ueberschufs von 89° schliefse ich, habe man $v = 0{,}22784$, woraus $u = (pc + \mu)\, v = 0{,}7722$, wenn $c = 0{,}0563$ genommen wird.

Bestimmt man nun die beiden Constanten m und n mit-

telst zweier Paare eben erhaltener Werthe von u und T, so findet man $log\ m = 0{,}8111012 - 2$; $log\ n = 0{,}4468486 - 3$.

Nun ist man im Stande, mittelst der Formel (A) die Wärme anzugeben, welche das Kügelchen, während seine Temperatur stationär blieb, bei irgend einer Temperatur, wenigstens von 300° an, verloren hat. Ersetzt man das Zinn durch ein anderes geschmolzenes Metall, so bleibt die Temperatur während des Entweichens der latenten Wärme constant und diese wird demnach gemessen werden können. Hiezu giebt die Gleichung (B)

$$l = \frac{u\Delta t}{p} - \left(c + \frac{\mu}{p}\right) \Delta\ T.$$

Hier einen Probeversuch mit Wismuth. Es war $p = 65{,}7$; die Entwickelung der latenten Wärme dauerte 284 Sekunden; während der ersten 210 blieb das Thermometer fast stillstehend, auf 266°,8, was also der Schmelzpunkt war; während der Rest der latenten Wärme entwich, sank es ziemlich um $22°{,}6 = \Delta T$; in dieser zweiten Periode hatte man also eine mittlere Temperatur von 261°,8. Da die umgebende Temperatur 12° war, so hatte man einen Ueberschufs $T_1 = 255°$ für das Intervall $\Delta t_1 = 210''$ und einen Ueberschufs $T_2 = 250°$ für $\Delta t_2 = 74''$. Bezeichnet man mit u_1 und u_2 die entsprechenden, aus der Formel (A) gezogenen Geschwindigkeiten, so kommt $u\Delta t = u_1 \Delta t_1 + u_2 \Delta t_2$, woraus $l = 12{,}3$. Das Calorimeter gab 12,6; also betrug der Unterschied nur $\frac{1}{40}$.

Man sieht, die Entbindung der latenten Wärme ist beendet, wenn die durch diese Entbindung verlangsamte Erkaltung den Gang annimmt, welchen sie späterhin behalten mufs. Dieser Gang besteht darin, dafs die zum Durchsinken einer gleichen Anzahl von Graden erforderliche Zeit regelmäfsig zunimmt; dagegen wird sie abnehmen, während der Rest der latenten Wärme sich entwickelt. Weiterhin werden wir die Anwendungen dieser Methode auf Fälle sehen, wo man das Calorimeter nicht gebrauchen kann.

Nach der Art, wie mehre Physiker die Erkaltungsmethode

darstellen, sollte man meinen, sie wäre nur anwendbar innerhalb der Gränzen, für welche das Newton'sche Gesetz gültig ist; allein in Wirklichkeit ist die Methode unabhängig von dem Gesetz, welches die Erkaltung regelt, und angenommen, sie gebe für grofse Temperatur-Ueberschüsse weniger genaue Resultate, so rührt diefs nicht her von der Ungenauigkeit, die dann das Newton'sche Gesetz darbietet,

Die wesentlichen Bedingungen der Methode sind: 1) dafs die Erkaltungsgeschwindigkeiten, gerechnet in Wärme-Einheiten, gleich seyen, d. h. dafs für zwei Körper, die man bei constant bleibendem Temperaturüberschufs betrachtet, eine Gleichheit der Wärmeverlüste in der Zeiteinheit bestehe; 2) dafs die specifischen Wärmen constant seyen oder allgemeiner, dafs zwischen den Wärme-Aequivalenten zweier betrachteten Körper ein constantes Verhältnifs bestehe (Wir verstehen unter Wärme-Aequivalenten die Wärmemengen, die nöthig sind, in demselben Theil der Scale eine Veränderung von *einem* Grad zu erzeugen); endlich dafs alle Punkte jedes Körpers nahezu gleiche Temperatur besitzen. Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist die Methode gültig, wie auch das Erkaltungsgesetz beschaffen seyn möge.

In der That sey dT die Abnahme des Temperatur-Ueberschusses T während der unendlich kleinen Zeit τ, so ist $\frac{dt}{\tau}$ die Erkaltungsgeschwindigkeit gezählt in Graden. Sey q das Wärme-Aequivalent eines Körpers, der z. B. aus einem Glaskügelchen, dem darin befindlichen Thermometer und geschmolzenem Metall bestehe, so ist $\frac{q\,dT}{\tau}$ die Erkaltungsgeschwindigkeit des Systems gezählt in Wärme-Einheiten. Für einen andern Körper der dieselbe Erkaltung dT erfährt hat man $\frac{q'dT}{\tau}$.

Bezeichnet man mit $q_1\ q_1,\ q_2, \ldots,$ die Wärme-Aequivalente eines der Körper (welche Aequivalente für verschiedene Werthe von dT sich ändern können, aber immer dasselbe Verhältnifs zu den Aequivalenten $q'_1\ q'_1\ q'_2 \ldots$ eines andern Körpers bewahren) so hat man durch die zweite Bedingung:

$$\frac{q}{q'} = \frac{q_1}{q'_1} = \frac{q_2}{q'_2} \ldots = const. = a$$

Die erste Bedingung führt zur Gleichheit:

$$\frac{q}{q'} = \frac{\tau}{\tau'} = a \text{ d. h. } \frac{\tau}{\tau'} = \frac{\tau_1}{\tau'_1} = \frac{\tau_2}{\tau'_2} \ldots = a$$

wo τ_1, τ'_1, τ_2, τ'_2, ... Die unendlich kleinen Zeiten bezeichnen, die in den verschiedenen Perioden der Erkaltung zur Veränderung dT erforderlich sind. Die fortgesetzten Proportionen gaben;

$$\frac{q}{q_1} = \frac{q + q_1 + q_2 \ldots}{q' + q'_1 + q'_2 \ldots} = \frac{Q}{Q'}; \ \frac{\tau}{\tau'} = \frac{\tau + \tau_1 + \tau_2 + \ldots}{\tau' + \tau'_1 + \tau'_2 + \ldots} = \frac{t}{t'}$$

woraus

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{t}{t'}$$

d. h. dafs die Gesammtmengen Q und Q' der während einer Erkaltung um eine gleiche Zahl von Graden verlorenen Wärmen sich verhalten wie die Zeiten t und t', die von den zwei betrachteten Körpern zur Erkaltung verwandt werden.

Seyen nun

$$Q = pc + \mu, \quad Q' = p'c' + \mu$$

wo p, p' die Gewichte beider Substanzen, c, c' ihre specifischen Wärmen, μ das Aequivalent des Gefäfses und des Thermometers, so hat man:

$$\frac{pc + \mu}{p'c' + p} = \frac{t}{t'}$$

und diefs ist die Gleichung, mit welcher man die specifische Wärme nach der Erkaltungsmethode berechnet; man gelangt zu ihr, wie man sieht, ohne Hülfe des Newton'schen Gesetzes.

Die eigentlichen Bedingungen der Methode sind erfüllt, wenn man mit kleinen, in einem Glaskügelchen geschmolzenen Metallmafsen operirt. Der Versuch zur Messung der latenten Wärme des Wismuths bestätigt insbesondere die erste Bedingung, dafs die Erkaltungsgeschwindigkeiten, gezählt in Wärme-Einheiten, gleich sind unter gleichen Umständen. Hier noch zwei Bestätigungen an der d'Arcet'schen und der Rose'schen Legirung im *flüssigen Zustande.* Der Gang der Erkaltung zeigte zunächst, dafs in diesem Zustand keine plötzliche Aenderung in ihrer specifischen Wärme stattfindet.

Ich operirte mit 49,4 Grm. Zinn und 67,9 Grm. d'Arcet'scher Legirung in einem Glaskügelchen, dessen Aequivalent, mit dem eingetauchten Theil des Thermometers, 0,5 Wärme-Einheiten betrug. In einer Hülle von Wasser, dessen Temperatur 10° betrug, gebrauchte das Zinn 281 Sekunden um von 215°,2 auf 105° zu sinken; die Legirung erforderte dazu 260 Sekunden. Nimmt man $c = 0{,}058$ für die specifische Wärme des Zinns gegen 150°, so giebt die Formel $c' = 0{,}038$ für die Legirung. Wie wir aber sogleich sehen werden giebt das Calorimeter, gegen 200°, etwas weniger als 0,039.

Für 58,7 Grm. Rose'scher Legirung hatte man, zwischen 215,2 und 116 Grad, $t' = 210$ Sekunden; für das Zinn $t = 235$; daraus ist $c' = 0{,}0419$. Das Calorimeter gab 0,0422 gegen 200°. Die Methode liefert also eine grofse Annäherung; ihre Anwendung in Fällen, wo die übrigen Methoden mangelhaft sind, werden wir weiterhin sehen.

Specifische Wärme der Legirungen im flüssigen Zustand.

Ich bestimmte diese specifischen Wärmen durch die Mischungsmethode nach Art wie bei den Metallen; nur war das Kügelchen, welches die Legirung enthielt, unmittelbar in das Wasser des Calorimeters getaucht, wann die Temperatur nicht 150° überstieg. Die folgende Tafel enthält 13 Versuche über 4 Legirungen, deren Schmelzpunkte sehr bestimmt sind, was selten ist; diese Schmelztemperaturen sind durch τ bezeichnet. Ich bemerke noch, dafs wenn man das Thermometer lebhaft bewegt, der Schmelzpunkt bei der d'Arcet'schen und der Rose'schen Legirung um etwa 1 Grad steigt.

Wärme, abgegeben von 1 Grm. der Legirung zwischen t^0 und t'^0.

Legirung.	No. d. Versuchs.	M	T	T'	a	m	t Quecks.	t Luft.	t'	μ	A	Dauer	C
$Bi_3\ Pb_2\ Sn_2$	I.	1030	15,465	23,825	— 618	434,3	348,8	339,6	23,9	1,29	20,323	28'	0,0392
(d'Arcet's oder New-	II.	1030	14,810	23,840	— 325	471,4	341,4	332,9	24,0	0,92	19,802	25	0,0385
ton's Leg.)	III.	1056	10,489	19,695	— 1123	839,6	137,0	136,7	20,0	2,73	12,539	27	
$\tau = 96^0$	IV.	1056	10,494	15,544	— 746	511,0	107,0	107,0	15,6	2,41	11,463	32	
$Bi_2\ Pb\ Sn_2$	I.	1030	12,191	23,382	— 732	535,5	350,5	341,1	25,0	1,58	21,946	40	0,0412
(Rose's Leg.)	II.	1030	14,091	22,454	— 953	429,0	325,0	318,0	23,0	1,20	21,464	70	0,0432
$\tau = 94^0$	III.	1200	11,838	18,048	— 42	561,3	119,1	119,0	18,1	1,60	13,062	29	
$Bi_3\ Pb_2$	I.	1030	13,344	21,076	— 1059	520,8	362,3	351,7	21,4	1,50	16,470	60	0,0350
$\tau = 122^0,4$	II.	1030	13,642	20,496	— 1046	476,0	354,3	345,4	20,7	1,10	16,269	67	0,0350
	III.	1200	11,547	15,781	+ 21	521,5	144,4	144,1	16,0	1,40	9,365	33	
$Bi_3\ Sn_4$	I.	1030	14,844	21,988	— 366	328,2	271,2	267,4	22,3	0,75	22,968	49	0,0456
$\tau = 135^0,3$	II.	1030	16,387	26,493	— 1173	484,2	278,4	274,3	27,0	1,70	23,036	43	0,0452
	III.	1200	13,274	19,572	— 1036	480,0	146,0	145,7	19,6	1,48	17,532	75	

Wir werden in einer Tafel die mittleren specifischen Wärmen der Legirungen im flüssigen Zustande unter der Bezeichnung *c* vereinigen. Nach den Gränzen, zwischen welchen man sie genommen hat, wird man sie sonach für etwa 200° haben.

Aus Hrn. Regnault's Versuchen und den weiterhin folgenden geht hervor, dafs in niederen Temperaturen, d. h. unter 50°, die specifische Wärme einer Legirung nicht merklich abweicht von der, welche ein blofses Gemenge, nach den Verhältnissen der Legirung gemacht, haben würde. Ich sage nun, dafs dasselbe von den Legirungen im flüssigen Zustande gilt. Bezeichnen wir mit k und K die specifischen Wärmen eines Gemenges, gemacht im Verhältnifs der Legirung erst mit den starren und dann mit den flüssigen Metallen. Die mittlere specifische Wärme des Gemenges bei 200° herum wird $\frac{1}{2}(k+K)$ seyn; nun findet man sehr nahe $\frac{1}{2}(k+K)=C$ wie folgende Tafel zeigt. Streng genommen ist $\frac{1}{2}(k+K)<C$, allein der Unterschied ist äufserst klein und überdiefs erklärt sich dieser Unterschied, wenn man erwägt, dafs $\frac{1}{2}(k+K)$ dem Punkte 200° entspricht, während C für 220° gilt. Folglich darf man schliefsen, dafs die specifische Wärme der flüssigen Legirung oder der getrennten Metalle gleich ist, bei gleicher Temperatur. Wir setzen hiebei die etwa beim Schmelzpunkt stattfindenden Anomalien bei Seite.

Legirungen.	k	K	$\frac{1}{2}(k+K)$	C	$C-\frac{1}{2}(k+K)$
$Bi_3\ Pb_2\ Sn_2$	0,0356	0,04256	0,03908	0,03895	− 0,00013
$Bi_2\ Pb\ Sn_2$	0,03785	0,04447	0,04116	0,04219	+ 0,00103
$Bi_3\ Pb_2$	0,03106	0,03784	0,03144	0,03503	+ 0,00059
$Bi_3\ Sn_4$	0,0415	0,04792	0,04447	0,04540	+ 0,00070

(Schlufs im nächsten Heft.)

V. *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den Alpen; von Dr. Hermann und Adolph Schlagintweit in München.*

Wegen der gröfseren specifischen Schwere der Kohlensäure erwarteten ältere Physiker, dafs ihre gröfste Menge in den unteren Schichten der Atmosphäre verweile. Die Entdeckung Horace v. Saussure's, dafs auch die Luft auf dem Montblanc das Kalkwasser trübte, war daher eine nicht weniger neue als unerwartete Thatsache. Doch wir wollen hier die ersten Versuche über diesen Gegenstand übergehen, und zunächst an jene anknüpfen, welche Theodor von Saussure (der Sohn) im Jahre 1830 veröffentlichte. Eins der interessantesten Resultate derselben war, dafs die Kohlensäure mit der absoluten Höhe zunimmt. Schon Saussure selbst hat diese Erscheinung, sowie die meisten anderen Schwankungen im Kohlensäuregehalt mit der Zersetzung dieses Gases durch die Pflanzen in Verbindung gebracht. Bei der Wichtigkeit, welche diese Fragen gegenwärtig für die Pflanzenphysiologie erlangt haben, war es uns um so interessanter, ähnliche Versuche anzustellen. Unsere Expedition auf die Gletscher und die Hochregionen der östlichen Alpen, wobei wir 24 Tage in einer Höhe von 2500 Metern beständig wohnten, machte es uns möglich anthrakometrische Experimente in sehr bedeutenden Höhen auszuführen. Der höchste bis jetzt untersuchte Punkt war Saussure's *Sommêt de la Dôle* bei Genf 1600 Met. über dem Meere.

Bevor wir jedoch auf dieselben näher eingehen, sey es uns erlaubt, die Methode unserer Untersuchungen auseinander zu setzen. Der Apparat war so eingerichtet, dafs die Menge der gefundenen Kohlensäure aus Wägungen berechnet wurde. Wir hatten nämlich eine Flasche von bekanntem Volumen, diese wurde mit Wasser gefüllt, und lief durch einen Heber aus. In directem Verhältnifs zum Ausströmen des Wassers auf der einen Seite, stand das Einströmen der

Luft auf der andern; wir konnten uns demnach genaue Rechenschaft über die Quantität der analysirten Luft geben, je nachdem wir die Flasche ein oder mehrere Male entleerten. Ehe die Luft in die Flasche eintrat, wurde sie ihrer Kohlensäure und ihrers Wassers beraubt; es waren nämlich an der Einströmungsöffnung des Aspirators fünf Röhrchen gebunden in folgender Ordnung: Eine Chlorcalciumröhre, 3 Kaliröhren, und wieder eine Chlorcalciumröhre. Die erste Chlorcalciumröhre, nämlich jene, welche am weitesten von der Flasche entfernt war, diente dazu die atmosphärische Feuchtigkeit zu absorbiren; das Kali der drei folgenden verband sich mit der Kohlensäure, und die letzte Chlorcalciumröhre endlich war mehr der Vorsicht wegen angebracht. Sie sollte das Kali vor Zunahme durch Feuchtigkeitsabsorption von der Flasche aus schützen, wenn bei Unterbrechungen des Ausströmens Luft aus der Flasche aufsteigen sollte. — Die Kaliröhren hatten 1 Centimeter Durchmesser auf 9 bis 10 Ct. Länge am nicht ausgezogenen Theile. Sie enthielten 5 bis 7 Grm. Kali. Die Chlorcalciumröhren waren bedeutend gröſser. — Alle Theile unseres Apparates waren durch Caoutschouk-Röhren luftdicht verbunden. Es verursacht dieses allerdings in jenen Höhen manche Schwierigkeiten; auch der luftdichte Verschluſs des Aspirators brauchte wegen der Erschütterungen im Transporte bei jedem Versuche Ausbesserungen. Dieses und das öftere Füllen der Flasche verlängerte jedes Experiment so sehr, daſs wir im allgemeinen 3 Stunden als die Dauer desselben bezeichnen müssen. Uebrigens können wir mit der Transportabilität und der Genauigkeit des Apparates sehr zufrieden seyn. Das Princip, welches wir bei der Anlage desselben befolgten, ist dasselbe, welches in der neueren analytischen Chemie in verschiedenen Formen Anwendung gefunden hat. Die älteren Versuche, um auch diese kurz zu berühren, gründeten sich auf die Absorption der Kohlensäure durch Flüssigkeiten, durch Aetzammoniak [1]), Kalkwasser und an-

1) So Humboldt's Anthrakometer; Gilbert Annalen 1797, III, S. 77, Tafel I, Fig. 7.

dern; die Volumverminderung einer abgesperrten Luftmenge gab dann den Gehalt derselben an Kohlensäure. Später gab man Apparaten den Vorzug, welche statt der Ablesungen Wägungen möglich machten. Saussure's Anthrakometer beruhte auf der Gewichtsbestimmung des Niederschlags von kohlensaurem Baryt; sein Apparat hat zwar die Bedingung der Genauigkeit erfüllt, allein er war sehr grofs und unbequem. Man mufste ihn ein volles Jahr vor dem Versuche einrichten, und die zu analysirende Luft 2 Monate lang mit dem Barytwasser in Berührung lassen [1]. —

Nachdem wir uns von der Genauigkeit unseres Apparates durch Versuche in München im Universitätslaboratorium des Hrn. Professor Pettenkofer, mit Benutzung einer sehr genauen Oertling'schen Waage angestellt, überzeugt hatten, mufste unsere vorzüglichste Sorge darauf gerichtet seyn, möglichst vergleichbare Untersuchungen anzustellen. Von der Nothwendigkeit solcher Vorsichtsmafsregeln werden wir uns am Besten überzeugen, wenn wir einige jener Gesetze anführen, welche Saussure durch eine Reihe von Beobachtungen über die Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre erhalten hat. Er fand nämlich auf seinem Landgute zu Chambeisy einen mittleren Kohlensäuregehalt von 4,60 auf 10000 Raumtheile Luft. Die Variationen dieser Gröfse waren abhängig von der gröfseren oder geringeren Feuchtigkeit des Bodens, und von der senkrechten Erhebung; erstere brachte eine Verminderung, die zweite eine Vermehrung der Kohlensäure hervor. Uebereinstimmend mit dem letzteren war auch, dafs heftige Winde, besonders in der Richtung von oben nach unten den Kohlensäuregehalt vergröfserten. Die Verminderung dieses Gases durch eine feuchte Oberfläche erhielt eine sehr auffallende Bestätigung in den vergleichenden Versuchen zu Chambeisy und über dem Spiegel des Genfersees. Dieselben Resultate lieferten auch qualitative Untersuchungen von Professor Vogel in München, über der Nordsee und dem Canal von Dieppe. Saussure's Versuche haben

1) Gilbert, Annal. Bd. 54, S. 226.

ferner nachgewiesen, dafs sich bei analytischen Prüfungen der Luft auf Kohlensäure an einem und demselben Orte Variationen ergeben, die nicht unbedeutend genannt zu werden verdienen. Er hat demnach bei allen Experimenten, welche die Differenz zweier Punkte zu prüfen hatten, correspondirende Beobachtungen eingeleitet. Für unsere Stationen war diefs nicht möglich. In einer Höhe, die sich über 2500 oder 3000 Meter erhebt, ist der Beobachter von so vielen kleinen Störungen abhängig, dafs man kaum ein einziges Mal den Moment des Experimentes mit Sicherheit vorausbestimmen konnte. Auch konnte man in diesen abgelegenen Orten bei Niemanden die Uebung finden, welche die Handhabung eines genauen Apparates erfordert. Wir zogen es daher vor, unser Anthrakometer an Tagen zu benutzen, an welchen wir die möglichste Uebereinstimmung der meteorologischen Verhältnisse voraussetzen durften. Wir haben deshalb auch alle Beobachtungen zu gleicher Tageszeit, nämlich zwischen 2 und 4 Uhr begonnen. Als besonders glücklich dürfen wir in dieser Beziehung die Experimente auf der Spitze der Rachern, auf der Johannishütte zweiter Versuch, dem Pasterzengletscher und in Heiligenblut bezeichnen. Allen ging eine Reihe von mehreren schönen Tagen vorher. Störungen waren zu befürchten in Lienz, wo es am vorhergehenden Tag geregnet, und beim ersten Versuch auf der Johannishütte. Wir werden auf die wahrscheinliche Gröfse dieser Fehler später zurückkommen. — Wegen der grofsen Wichtigkeit aller Nebenumstände dürfte eine kleine topographische und meteorologische Exposition unserer Stationen nicht überflüssig seyn. — Wir stellten 6 Versuche an fünf verschiedenen Punkten an; diese reihen sich nach ihrer Höhe in folgender Ordnung aneinander.

1. *Lienz.* Das Anthrakometer war aufserhalb des Städtchens, also ganz im Freien aufgestellt. Das freie Ende der Röhrchen befand sich 1 Meter über dem Boden. Am Abend vorher hatte es heftig geregnet, am Tage des Experimentes war es wieder ganz heiter; wir begannen am 18. August 3 Nachmittags. Die Flasche wurde 3 Mal entleert, mithin

4997 C. Ct. Luft der Analyse unterworfen. — **Lienz** liegt in dem weiten ebenen Thale am Zusammenflufs der Isel und Drau (im Pusterthal) an der östlichen Gränze Tyrols. Höhe = 751,8 Meter (2310,7 P. Fufs).

2. *Heiligenblut* im Möllthale. In geradliniger Entfernung nicht ganz 4 geographische Meilen von Lienz gelegen. Es ist der nordöstliche und höchste bewohnte Ort Kärnthens. Seine Höhe beträgt 1307,7 Met. (4025,6 P. Fufs). Unser Instrument befand sich aufser dem Bereich der Wohnungen auf dem freien Hügel, welcher die Kirche trägt. Das Wetter der vorhergehenden Tage war heiter und fast windstill. Allein gegen das Ende des Experimentes, am 9. September 4 Uhr Nachmittags, begann es leicht zu regnen; da wir beim Fallen der ersten Tropfen gerade das zweimalige Entleeren der Flasche beendet, mithin 3331 C. Ct. Luft der Analyse unterworfen hatten, unterliefsen wir diefsmal das dritte Füllen des Aspirators. Wir müssen hier anticipirend für die erhaltenen Resultate bemerken, dafs Heiligenblut eine verhältnifsmäfsig üppige Vegetation besitzt; Getreide gedeiht noch, und es giebt sogar mehrere Laubbäume, wenn auch in geringer Anzahl; die Gränze des Holzes liegt im Möllthal beiläufig 700 Meter Höhe.

3. und 4. *Pasterze* und *Johannishütte*. Die Johannishütte liegt in einer Höhe von 2461,3 Meter (7577,3 P. F.), an der Mitte des Pasterzengletschers; etwa 40 Meter über der mittleren Höhe des Gletschers. Der letztere nimmt jenes grofse Hochthal ein, welches das Stromgebiet der Möll schliefst. Da wir auf der Johannishütte den gröfsten Theil unseres Gletscheraufenthaltes von 1848 zubrachten, konnten wir zwei anthrakometrische Versuche anstellen, am 20. August und am 6. September. Das erstere Experiment führen wir nicht unter den vollkommen komparablen auf, weil das Wetter etwas trüb und regnerisch gewesen. Aber der Versuch vom 6. Sept. wurde nach einer Reihe ganz günstiger Tage ausgeführt. Wir werden bei der Mittheilung der Resultate auf die grofse Uebereinstimmung und die Gründe davon zurückkommen. Bei beiden Versuchen, so-

wie auch bei jenem auf dem Gletscher selbst, strömten 4997 C. Ct. Luft durch die Röhren. — Als wir das Anthrakometer am Gletscher aufstellten, wählten wir einen Punkt in der Nähe des dritten Pfahles unserer Bewegungssignale; 203 Meter vom Ufer entfernt. Seitlicher Einflufs war um so weniger zu befürchten, da die äufsere Oeffnung des Röhrenapparates nur 4 Ctm. über dem Eise sich befand.

5. *Gipfel der Rachern.* Die Rachern ist der höchste Punkt einer schönen Gebirgsgruppe, welche sich am linken Ufer der Pasterze, nahe an ihrem Ende bis zu 3365,8 Meter (10361,6 P. F.) erhebt. Ihr Gipfel ist ein ganz isolirter, frei von Schnee. Die Vegetation ist für unsern Fall als Null zu betrachten, obgleich es uns andrerseits vom gröfsten Interesse war, in dieser Erhebung aufser einigen Flechten noch das sporadische Auftreten einiger Phanerogamen zu entdecken. Wir verweilten auf ihrem Gipfel am 4. September von 12 Uhr Mittags bis 5 Uhr Abends; das Anthrakometer wurde um 2 Uhr in Gang gesetzt. Da uns der mitgebrachte Wasservorrath nicht reichte, kamen wir in die unangenehme Lage, beinahe eine Stunde weit um Wasser schicken zu müssen. Wir benutzten hier 5905 C. Ct. Luft zur Analyse. — Die meteorologischen Nebenumstände für jeden einzelnen Versuch glauben wir am besten in folgende Tabelle zusammen zu fassen.

Meteorologische Bemerkungen.

Num.	Datum	Zeit des Anfangs	Station	Höhe in Metern	Bar. red. in MM.	Luftt. im Schatt.	Befeucht. Therm.	Wind	Zustand d. Atmosph.
I.	18. Aug.	3 Uhr	Lienz	751,8	701,4	20,6	14,3	NW.	17. Abends, heftiger Gewitterregen.
II.	20. Aug.	3 Uhr	Johannishütte (1)	2461,3	570,7	7,0	5,5	SO.	Nebel in der Nähe.
III.	4. Sept.	2 Uhr	Rachern	3365,8	512,8	4,9	1,6	NW. schwach	Aeufserst rein wolkenlos.
IV.	6. Sept.	12 Uhr	Johannishütte (2)	2478,0	571,7	12,5	8,3	NW.	Kleine Cirri.
V.	6. Sept.	3 Uhr	Pasterze	2448,6	568,9	2,5	1,4	O. (NW?)	Einige Wolken im Westen.
VI.	9. Sept.	3 Uhr	Heiligenblut	1307,7	654,0	19,4	16,6	SW.	Leichter Regen.

Die römischen Nummern geben hier die Reihenfolge der Experimente. Barometerstand [1]) und Temperatur der Luft dienen hier nicht nur zur nähern Charakteristik, wie die übrigen Spalten, sondern wie wir sehen werden, auch zur Berechnung des Volumens aus dem gefundenen Gewichte der Kohlensäure. Der Psychrometerstand ist nicht in Rechnung zu ziehen; da alle Luft, welche in den Aspirator trat, im ersten Chlorcalciumröhrchen schon getrocknet war. Der Gehalt der Kohlensäure bezieht sich demnach immer auf 10,000 Theile „trockener“ Luft. —

Wir kommen jetzt zu den Resultaten selbst. Wie schon gesagt, wurden sie berechnet aus der Differenz des Gewichtes vor und nach dem Versuche. Wir müssen jedoch vor Allem bemerken, dafs die Röhrchen nicht unmittelbar nach jedem Versuche gewogen wurden; sondern es geschah diefs ehe wir München verliefsen, am 3., 4., 5. August und das zweite Mal am 28., 29. und 30. October. Die Röhrchen wurden während des Transportes an ihren fein ausgezogenen Enden durch lange genau anschliefsende Papierpfropfe verschlossen, und, in Baumwolle gehüllt, in eigene Kapseln verpackt. Wir hofften auf diese Weise alle Zunahme durch Feuchtigkeit zu vermeiden, liefsen jedoch zur Vorsicht drei Röhrchen unbenutzt. Leider fanden wir, dafs auch diese etwas zugenommen hatten; allein als wir die Resultate der übrigen Röhren berechneten, fand sich, dafs dieser kleine

1) Bemerkung zur Barometerspalte. Die Höhenbestimmungen wurden theils mit einem Hypsometer nach Gintl und Mohrstadt angestellt, theils mit einem Heberbarometer von A. Greiner in München. Das letztere enthielt aufser der bekannten Bunten'schen Versicherung eine andere sehr vortheilhafte Einrichtung, deren Angabe wir der Güte des Herrn Professor Steinheil verdanken. Sie besteht in einer Durchsicht im Holzfutteral, und in einer kreisförmigen Anlage der Millimeterscala, wodurch ein Ablesen auf der Kuppe möglichst frei von Parallaxe bezweckt wurde. Die korrespondirenden Angaben besitzen wir aus Klagenfurt, durch die Gefälligkeit des Herrn von Prettner. Die Bestimmung der Höhe von Klagenfurt und Vergleichung des dortigen Barometers hat Herr Director Kreil in Prag im Jahre 1847 ausgeführt. Unsere beiden Instrumente sind mit dem Normalbarometer der Königlichen Academie zu München verglichen.

Uebelstand die gegenseitigen Verhältnisse in der ersten Decimale (genauer rechnete auch Saussure nicht) noch keineswegs zu verwirren vermochte. Wir glaubten daher am Besten zu thun, diesen ohnehin kleinen Fehler ganz zu vernachlässigen. Wägungen an Ort und Stelle hätten uns allerdings vor dieser Unannehmlichkeit bewahrt; jedoch Jedermann wird zugeben, dafs die Waage ein Instrument ist, welches man unter solchen Umständen nicht handhaben kann. Sehr beruhigend für uns war es, das Verhältnifs der drei Röhrchen desselben Versuches untereinander fast gar nicht gestört zu sehen. Es war immer nahezu wie 5:2:1; indem nämlich das Röhrchen zunächst der Einströmungsöffnung des Apparates bei weitem am meisten Kohlensäure absorbirte. Wäre die Zunahme *nach* den Versuchen eine unregelmäfsige und sehr verschiedene für die einzelnen Röhren gewesen, so hätte dieser gegenseitige Quotient unmöglich eine solche Regelmäfsigkeit behalten können. Die zur Berechnung angewandten Formeln waren: 1. Ausdehnung des destillirten Wassers bei + 23° Cels. = 1,0021746 zur Berechnung des Rauminhaltes der Flasche. Marchands Tafeln 118, S. 38. 2. Das specifische Gewicht der Kohlensäure ist nach Regnault Ann. Bd. 65, S. 418 zu 1,52910 (atmosphärische Luft als Einheit). 3. Ihr absolutes Gewicht zu 1,9870 Grm. für 1000 C. Ct. angenommen worden. 4. Für die Ausdehnung der Kohlensäure zwischen 0° und 100° Cels. wurde 0,3719 (Regnault a. a. O. S. 418.) angenommen. 5. Die Correction des Volumens, abhängig vom atmosphärischen Druck, wurde nach dem Mariotte'schen Gesetze berechnet. Alle Berechnungen wurden mit Logarithmen ausgeführt. — Die Werthe für die erhaltene Kohlensäure sind in der Tabelle Nr. 2. zusammengestellt, wobei die Spalte 3 den Gehalt für 10,000 Raumtheile, Spalte 4 für 10,000 Gewichtstheile angiebt. Bei der Darstellung des gegenseitigen Verhältnisses der Volumina wurde Lienz als Einheit angenommen.

Absoluter und ralativer Gehalt an Kohlensäure.

Num.	Ort der Beobacht.	Rauminhalt.	Gewichtsinhalt	Verhältnisse.
I.	Lienz	4,2	6,4	1
II.	Johannh. (1)	4,8	7,3	1,15
III.	Rachern	5,8	8,7	1,36
IV.	Johannh. (2)	4,7	7,2	1,13
V.	Pasterze	3,2	4,9	0,76
VI.	Heiligenblut	4,1	6,1	0,98

Wenn wir jetzt die Resultate unserer Untersuchungen discutiren wollen, so müssen wir vor allem die Zunahme der Kohlensäure nach der Höhe berücksichtigen. Gleich in den ersten beiden Versuchen finden wir zwar eine Erscheinung, welche diesem Gesetze zu widersprechen scheint; die Differenz zwischen Lienz und Heiligenblut ist nicht nur sehr klein, sondern ist sogar negativ. Allein ich mufs zugleich auf einen Umstand aufmerksam machen, den wir schon früher erwähnt, nämlich dafs es in Lienz in der Nacht vor dem Versuche heftig, aber kurze Zeit, geregnet, ein Umstand, der nach Saussure stets eine Zunahme der Kohlensäure bewirkt. Wir müssen daher Heiligenblut und Lienz gleich setzen. Und dennoch beträgt die Differenz ihrer Höhe 556 Meter. Diese Anomalie wird aufhören uns zu befremden, wenn wir die beiden Localitäten mit einander vergleichen. Wir befinden uns in Heiligenblut nicht auf einem Berge von 1308 Meter, nicht einmal auf einem Abhang, wir haben hier noch viele Cerealien und Cultur, die wenigstens den Individuen nach sehr wohl mit Lienz verglichen werden kann. Da nun die Verminderung der Vegetation sicher ein Hauptagens ist, welches zur Vermehrung der Kohlensäure beiträgt, so ist wenigstens von dieser Seite her auch gar keine erhebliche Differenz zu erwarten.

Unsere meteorologischen und pflanzengeographischen Studien in den Alpen, haben uns fast in jeder Beziehung, wie wir glauben, zu dem Satze berechtigt, dafs Orte von gleicher absoluter Höhe unter ungleichen topographischen Verhältnissen, fast nichts mit einander gemein haben, als den

Luftdruck. — Temperatur der Luft, sowohl im Mittel als in den Extremen, Wärme der Quellen, Feuchtigkeitszustand, die Erscheinungen der Vegetation; alles kann bei gleicher Höhe Differenzen bieten, die unglaublich sind, und nur davon abhängen, ob die vorliegende Erhebung durch ein Alpenthal oder durch einen Gipfel repräsentirt ist. — Es ist unmöglich hier näher darauf einzugehen; als einziges von vielen Beispielen will ich anführen, dafs im Oetzthale auf der Nordseite der Centralalpen über 1600 Meter noch Getreide gebaut wird, während in geringer Entfernung davon, auf den Abhängen der nördlichen Kalkalpen die mittlere Baumgränze nicht mehr diese Höhe erreicht [1]). Es mufste uns sehr befriedigen, als die Berechnungen auch dieser Versuche die Gültigkeit unserer Ansicht zu bestätigen schienen. Wir sehen also, dafs bei anthrakometrischen Versuchen nur Gipfel oder isolirte Erhebungen auf Abhängen comparable Resultate liefern können. Strenge genommen könnte auch die Johannishütte in die Kategorie der nicht ganz comparablen Stationen gezogen werden. Doch glauben wir, dafs die sparsame Vegetation und ihre ohnehin bedeutende absolute Höhe hinreichen werden, diesen Mangel für unseren Fall zu compensiren. Schreiten wir daher zur Vergleichung der 3 Punkte Heiligenblut, Johannishütte und Rachern, so kann uns ein auffallendes Zunehmen des Kohlensäuregehalts mit der Höhe nicht entgehen. Die Johannishütte ist uns hier eine sehr wichtige Mittelstation; denn die früheren Versuche blieben unter 1600 Meter, und a priori wäre es kaum zu entscheiden gewesen, ob die ohnehin sparsame Vegetation in Höhen von 2400 M. und darüber noch einen merklichen Einflufs ausüben könnte. Unser Versuch scheint es zu bejahen. — Hätten wir Heiligenblut und die Rachern allein gehabt, so könnten wir nicht wissen, ob die Differenz der Kohlensäure, welche wir zwischen den beiden Punkten bemerkten, nicht schon auf der Hälfte der Höhendistanz einträte, um sodann keine weiteren Veränderungen

1) Vergl. unsere bot. Excursion in den baierischen Voralpen. Flora. Regensburg. Juli 1848. Tab. I. 12, Tab. III. 13.

mehr zu verleiden. Wir kommen hier überhaupt auf die interessante Frage, in wiefern diese Zunahme nach oben eine Begränzung finde. Wir glauben, dafs unser Experiment auf den Rachern einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieses Gegenstandes biete. Es werden uns nämlich die zwei Versuche auf der Johannishütte Gelegenheit geben zu zeigen, dafs Schwankungen in gröfserer Höhe ohnehin nur unbedeutend sind. Wollen wir aber einen extremen Fall auf den Rachern setzen, so haben wir alle Ursache unser Resultat als ein Minimum zu betrachten, da wir absichtlich das Experiment erst nach einer Reihe ganz schöner Tage anstellten. Vergleichen wir nun die dort gefundene Gröfse mit jenem, was Boussingault, Saussure und Watson als Maximum in der Ebene gefunden haben, (nämlich 5 bis 6) so finden wir eine auffallende Uebereinstimmung. Ginge nun die Zunahme der Kohlensäure von dem Racherngipfel aufwärts noch lange in einem Verhältnifs fort, wie wir es von Heiligenblut bis hieher kennen gelernt haben, so müfste bei gewaltsamen Revolutionen der ganzen Atmosphäre, welche aber das Maximum der Ebene bedingen, dieser Kohlensäuregehalt ungleich höher gesteigert werden; besonders wenn wir bedenken, wie verschwindend klein die Luftsäule zwischen unserer Erhebung in dem Dorfe im Vergleich zur ganzen Atmosphäre wird. Wir können daher annehmen, dafs die Kohlensäurezunahme wirklich gewisse Schranken habe, und dafs wir mit 3500 bis 4000 Meter die untere Gränze dieses constanten Maximums erreicht haben. — Wir haben jetzt noch auf unseren Satz zurückzukommen: dafs die Schwankungen in grofsen Höhen sehr gering seyen. Wir haben dafür nur einen einzigen experimentellen Beweis, der aber nicht unwichtig ist; nämlich die zwei Experimente auf der Johannishütte; auf ihre so verschiedenen Nebenbedingungen haben wir schon früher aufmerksam gemacht. Hier müssen wir noch besonders hervorheben, dafs ihre Differenz nur ein Hunderttausendtel beträgt, während in den Stationen der Ebene Abweichungen von 4 oder 5 nach früheren Beobachtern zu den aller-

gewöhnlichsten gehören. — Wir haben bisher die geringere Menge von Kohlensäure am Gletscher unberücksichtigt gelassen. Diese Abnahme ist eine Erscheinung, für welche sich Analogien in manchen anderen Beobachtungen finden lassen. Jedoch müssen wir gestehen, daſs es uns vor dem Experimente nicht ganz nothwendig schien, gerade dieſs Resultat zu erhalten; denn es ist auffallend wie schwer es oft ist von vorn herein den Werth verschiedener kleiner Einflüsse richtig zu beurtheilen, die uns nach dem Versuche in ihrer Nothwendigkeit und ihrem innigen Zusammenhang klar entgegen treten. So werden wir hier den Grund dieser Erscheinung am besten in einer Absorption der Kohlensäure durch das Gletscherwasser suchen. Die ganze Oberfläche des Gletschers ist nämlich an schönen Tagen mit gröſseren und kleineren Wasserrieseln überdeckt; die gröſseren erhalten sich theilweise auch während der Nacht, wenn die Temperatur nicht sehr tief unter Null fällt. Bedenken wir, daſs diese Wassermasse bei ihrer geringen Tiefe, bei ihrem Laufe über die Unebenheiten des Eises eine so groſse Oberfläche der Berührung mit der Atmosphäre darbietet, wie wir sie bei keiner anderen Art von Wasseransammlungen wieder finden, so kann uns eine merkliche Absorption der Kohlensäure nicht überraschen. Ich erinnere an die angeführten Versuche über groſsen Wasserflächen von Saussure und Vogel. Der erstere erhielt eine Differenz von nur $\frac{0,23}{10,000}$, wie von $\frac{1,2}{10,000}$. Doch glauben wir nicht, daſs in der gröſseren Beweglichkeit des Gletscherwassers der einzige Grund dafür gesucht werden müsse. Es fehlen in der Atmosphäre unmittelbar am Gletscher auch die Bedingungen des lebhaften Austausches der Luftschichten; nämlich der aufsteigende Luftstrom; ein Phänomen dessen Wichtigkeit für die Mischung der Atmosphäre vielleicht nirgends so klar wird, als gerade am Gletscher. Die Temperatur der Luft unmittelbar am Eise, das heiſst höchstens 1 Decimeter über demselben, fanden wir nämlich ziemlich regelmäſsig, selbst an sonst sehr verschiedenen Tagen, we-

nige Decimalen über + 2° C. Der erkältende Einfluſs des Gletschers macht sich so sehr geltend, daſs die Temperatur der Luft bis auf eine bedeutende Höhe (wir fanden dieselbe bei einem Experimente bis zu 60 Meter zunehmend) immer wächst; erst dann folgt sie dem regelmäſsigen Gesetze der Erkaltung mit der Erhöhung [1]). Es wird daher hier über dem Gletscher fast gar kein aufsteigender Luftstrom stattfinden können. Ganz anders verhält sich dieses am Ufer des Gletschers. Die Unterlage erwärmt sich bedeutend durch die directe Besonnung; der Contrast zwischen den anderen sehr kühlen Luftschichten wird daher sehr groſs, und es entsteht ein ungemein heftiger aufsteigender Luftstrom, der nach physikalischen Gesetzen eine beständige Mischung der Atmosphäre herbeiführen muſs, weil sonst bei ausschlieſslichem Aufsteigen ein leerer Raum entstehen müſste, was im Freien undenkbar ist. Alex. v. Humboldt hat vorzüglich auf die Bedeutung dieses Stromes im Haushalte der Atmosphärilien aufmerksam gemacht, und gezeigt, daſs selbst gröſsere Objecte, Insekten, Pflanzentheile und ähnliche Gegenstände, denen wir so häufig auf den höchsten Firnen auf den schneebedeckten Gipfeln begegnen, vorzüglich diesem Umstande ihre Dislocation verdanken. Bedenken wir, daſs die Mehrzahl der Luftströmungen, nämlich der Winde, in einer der Erdoberfläche fast parallelen Richtung gehen, so muſs uns die Wichtigkeit des aufsteigenden Luftstromes schon theoretisch sehr groſs erscheinen. Practisch dürfte diese Ansicht eine nicht unbedeutende Unterstützung darin finden, daſs unser Anthrakometer am Gletscher den Mangel an Mischung mit dem Mangel an Erwärmung der Unterlage zusammenfallend darstellte. Wären die Winde allein die mischenden Ursachen (in einzelnen Fällen bringen sie allerdings bedeutende Veränderungen hervor); was müſste geschehen, wenn, wie öfters der Fall ist, mehrere Tage, ja Wochen, Windstille einträte.

1) Wir dürfen diese rein meteorologischen Verhältnisse hier nur flüchtig andeuten, hoffen jedoch später eine ausführliche Zusammenstellung dieser Phänomene veröffentlichen zu können.

Es sind also auch hier nicht die gewaltigen Revolutionen, sondern stetige, wenn auch langsam wirkende Gesetze, wie die Diffusion der Gase und die aufsteigenden Luftströmungen, welche, wie so oft in der Natur, die gröfsten Wirkungen hervorbringen.

Wir haben die Resultate aller Stationen graphisch darzustellen gesucht (Taf. II, Fig. 6.); einige Worte werden hinreichen sie zu erläutern. Wir haben nämlich als Abscissen für beide Curven die Distanzen unserer Beobachtungen gewählt. Als Ordinaten gelten in der ersten derselben, Höhendifferenzen, in der zweiten, Unterschiede im Kohlensäuregehalt. Da die Reihe der Beobachtung ein willkührliches Moment ist, so hat allerdings keine der Curven eine absolute Geltung, unter sich jedoch werden sie, da bei beiden die Abscissen unverändert sind, als ganz comparabel gelten können.

Versuchen wir nun die bisher abgeleiteten Folgerungen kurz zusammenzufassen, so können wir sagen:

1. Bei anthrakometrischen Versuchen liefern nur *freie* Erhebungen comparable Resultate. Die Höhe hat keinen absoluten Einflufs; in Thälern bringt sie keine Wirkung hervor. 2. Wir finden bis zu einer Höhe von 3365,8 Meter eine progressive Zunahme, glauben aber dort der Gränze eines constanten Maximums nahe gekommen zu seyn. 3. In grofsen Höhen sind die Schwankungen geringer als an tieferen Orten. 4. Die unmittelbare Gletscheratmosphäre ist ärmer an Kohlensäure als die Umgebung. 5. Aufser den Winden im gewöhnlichen Sinne, hat vorzüglich der aufsteigende Luftstrom einen bedeutenden Einflufs auf die gleichmäfsige Vertheilung der Kohlensäure. Wir müssen uns dagegen verwahren, als ob wir zum Schlusse Axiome aus verhältnifsmäfsig wenigen Daten aufstellen wollten. Es geschah nur, um uns die wichtigen Consequenzen nicht zu verhehlen, welche sich von selbst aus diesen Beobachtungen ergeben. Sie machen auf Geltung nur so lange Anspruch, bis es durch weitere Untersuchungen gestattet seyn wird, sie zu modificiren.

Anhang.

Literatur der Originalarbeiten.

1774. Bergmann in Gehlers phys. Wörterbuch, Bd. II. p. 396. (Erste Entdeckung der Kohlensäure in der Atmosphäre.)

1779—1796. Horace Ben. *de Saussure*, *Voyages dans les Alpes. Vol. IV. p.* 200, §. 2010. (Entdeckung der Kohlensäure in der Luft am Montblauc, 1787.)

1797. Alex. von Humboldt, Versuche über die Zerlegung des Luftkreises. Braunschweig. (Bericht darüber in Gilbert's Annal. Bd. III, S. 77—90. Von L. A. v. Arnim.)

1801. Fourcroy. *Système des connaissances chimiques. Paris, Vol. I, p.* 158. (Approximative Angaben.)

1813—1818. Thénard. *Traité de Chimie élementaire théoretique et pratique. Paris, Vol. I,* (5*me edit. p.* 303.) Methode, die Kohlensäure durch Wägungen (des Barytniederschlages) zu bestimmen.

1816. Theodor de Saussure. Ueber den verschiedenen Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure. Gilb. Bd. 54, S. 217—231. (Vergleich zwischen Winter und Sommer.)

1820. Prof. A. Vogel in München. Vorläufige Nachricht über die Natur der Seeluft. Gilbert, Bd. 66, S. 93—99. (Versuche an der Nordsee. Geringere Menge der Kohlensäure über dem Meere. S. 96.)

1822. Prof. A. Vogel. Vergleichende Versuche und Bemerkungen über die Bestandtheile der Seeluft. Gilbert, Bd. 72, S. 277—288. (Dasselbe Resultat nach Untersuchungen am Kanal.)

1830. Theodor de Saussure. *Memoire sur les variations de l'acide carbonique. Geneve;* und Poggend. Ann. Bd. XIX, S. 391. (Die vollständigste Reihe aller bisher angestellten Beobachtungen.)

1832. Brunner in Bern. Beschreibung einer Methode, die Menge der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure zu bestimmen. Poggendorff, Neue Folge, Bd. 24. Alte Folge Bd. 100, S. 305.

1834. Henry Hough Watson. *Report of the forth meeting of the brit. assoc. for the advanc. of science, p.* 583 und Erdmanns Journal. Bd. VI. S. 75—78. (Experimente 1832 und 1833 zu Bolton. Mittlerer Gehalt $\frac{5,300}{10,000}$ für Stadt-, 4,135 für Landluft.)

1835. Boussingault. *Recherches sur la composition de l'atmosphère.* 2*me Memoire. Compt. rend. hebd. I. p.* 36. (Er fand 6,7 bis 8,0 als Maximum.)

1843. Lewy de Copenhague. *Recherches sur la composition de l'air. Compt. rend. seance.* 7. Aug. 1843. S. 235—248. (Anomale Erscheinungen durch vulkanische Einwirkung auf Guadeloupe, im Jahr 1842.)

VI. *Ueber die Thermometrie und besonders über den Vergleich des Luftthermometers mit Flüssigkeitsthermometern; von Hrn. Isidore Pierre.*

Von dieser Arbeit theilen die *Comptes rendus* (*T. XXVII. p.* 213), ohne näheren Nachweis, die Resultate in einigen Tafeln mit, von welchen wir folgende herausheben:

Flüssigkeiten	Formel	Siedpunkt C°	Barometerstand	Spec. Gewicht bei 0°	Volumszunahme von 0° bis zum Siedpunkt
Schweflige Säure, wasserfr.	SO_2	8°,00 [1]	759,18	1,49110 [2]	0,031007977 [3]
Aethylchlorid	$C_4 H_5 Cl$	11,00	758,00	0,92138	0,017327324
Methylbromid	$C_2 H_3 Br$	13,00	759,00	1,66443	0,019218001
Aldehyd	$C_4 H_4 O_2$	22,06	758,22	0,80551	0,040195404
Aethyloxyd	$C_4 H_5 O$	35,5	755,80	0,73574	0,057305713
Aethylbromid	$C_4 H_5 Br$	40,7	757,10	1,47329	0,058963337
Methyljodid	$C_2 H_3 J$	43,8	750,20	2,19922	0,058128551
Schwefelkohlenstoff	CS_2	47,9	755,80	1,29312	0,059477315
Ameisens. Aethyloxyd	$C_2 HO_3 + C_4 H_5 O$	52,9	752,00	0,93565	0,079093437
Siliciumchlorid	$Si Cl_3$	59,0	760,08	1,52371	0,092248672
Essigs. Methyloxyd	$C_4 H_3 O_3 + C_2 H_3 O$	59,5	761,20	0,86684	0,088307477
Brom	Br	63,0	760,00	3,18718	0,073560240
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$	63,0	764,00	0,82074	0,083746608
Chloroform	$C_2 H Cl_3$	63,5	772,53	1,52523	0,083851127
Monochlorürt. Aethylchlorid	$C_4 H_4 Cl_2$	64,8	754,05	1,24074	0,088900518
Aethyljodid	$C_4 H_5 J$	70,0	751,70	1,97546	0,088458112
Essigs. Aethyloxyd	$C_4 H_3 O_3 + C_4 H_5 O$	74,14	766,50	0,90691	0,110394506
Bichlorürt. Aethylchlorid	$C_4 H_3 Cl_3$	74,9	758,26	1,34651	0,105806406
Kohlenbichlorid	$C_2 Cl_4$	78,1	748,27	1,62983	0,104378188
Alkohol	$C_4 H_6 O_2$	78,3	758,00	0,81509	0,093588629
Phosphorchlorid	$P Cl_3$	78,34	751,50	1,61616	0,102418411
Holländ. Flüssigk.	$C_4 H_4 Cl_2$	84,92	761,88	1,28034	0,108902276
Aethylsulfid	$C_4 H_5 S$	91,00	759,48	0,83672	0,129774319
Wasser	$H O$	100,00	760,00	0,99988	0,044673065
Amylchlorid	$C_{10} H_{11} Cl$	101,75	752,42	0,89584	0,135699503
Butters. Methyloxyd	$C_8 H_7 O_3 + C_2 H_3 O$	102,1	743,99	1,02928	0,143315506

1) Diese Temperatur ist *minus*, alle übrigen sind *plus*.
2) Bei — 20°,48 C. 3) Von — 25°,85 bis — 8°,0 C.

Flüssigkeiten.	Formel	Siedpunkt C°	Barometerstand	Spec. Gewicht bei 0°	Volumszunahme von 0° bis zum Siedpunkt
Methylbisulfid	$C_2\ H_3\ S_2$	112,1	743,80	1,06358	0,119372657
Monochlorürt. holländ. Flüssigk.	$C_4\ H_3\ Cl_3$	114,2	755,70	1,42234	0,120809877
Zinnchlorid	$Sn\ Cl_2$	115,4	753,10	2,26712	0,129976973
Amylbromid	$C_{10}\ H_{11}\ Br$	118,7	763,40	1,16576	0,123278155
Butters. Aethyloxyd	$C_8 H_7 O_3 + C_4 H_5 O$	119,0	746,50	0,90193	0,140627875
Kohlenchlorür	$C_4\ Cl_4$	123,9	761,79	1,64900	0,116015282
Amylalkohol.	$C_{10}\ H_{12}\ O_2$	131,8	751,26	0,82705	0,106855998
Aldehyden Bromid-Bromhydrat	$C_4\ H_4\ Br_2$	132,6	756,90	2,16292 [1])	0,109442288 [2])
Methylsulfocyanid	$C_3\ H_3\ Cy\ S_2$	132,86	757,21	1,08794	0,117822866
Arsenchlorür	$As\ Cl_3$	133,81	756,90	2,20495	0,109353961
Titanchlorid	$Ti\ Cl_2$	136,00	762,30	1,76088	0,108602864
Bichlorürt. holländ. Flüssigk.	$C_4\ H_2\ Cl_4$	138,6	763,39	1,61158	0,109074932
Siliciumbromid	$Si\ Br_3$	153,36	762,30	2,81280	0,103116740
Trichlorürt holländ. Flüssigk.	$C_4\ H\ Cl_5$	153,8	763,35	1,66267	0,103961101
Schwefligs. Aethyloxyd	$SO_2 + C_4\ H_5\ O$	160,3	763,76	1,10634	0,111791209
Tereben	$C_{20}\ H_{16}$	161,0	765,00	0,87179	0,104294120
Buttersäure-Monohydrat.	$C_8\ H_7\ O_3 + HO$	163,0	750,55	0,98165	0,114469521
Phosphorbromür	$P\ Br_3$	175,3	760,21	2,92489	0,091624906

1) Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit ist bei + 20°,09 gewonnen, weil sie bei 0° starr ist.

2) Von + 20°,09 bis 120°,09.

VII. *Ueber die Newton'schen Farbenringe; von den HH. F. de la Provostaye und J. Desains.*

(*Compt. rend. T. XXVIII.*, *p.* 253.)

Bekanntlich erklärt die Undulationstheorie fast alle Einzelheiten des von Newton beobachteten Phänomens der

Farbenringe. Nur in einem Punkte bleibt eine etwas ernsthafte Schwierigkeit. Als Newton unter verschiedenen Einfallswinkeln die Durchmesser der zwischen zwei Glaslinsen gebildeten Ringe beobachtete, sagt er erkannt zu haben, dafs die Dicken der dünnen Luftschichten, die succesiv einem selben Ringe entsprechen, sich proportional der Secante eines Winkels verändern, der ausgedrückt werden kann durch die Relation:

$$\sin u = \frac{\left(105 + \frac{1}{n}\right)}{106} \sin r$$

wo n der Brechungsindex des Glases und r der Winkel, den der gebrochene Strahl, in der dünnen Schicht, mit der Normale macht.

Der numerische Werth von $sec. u$ weicht von $sec. r$ nicht merklich ab, so lange r nicht 60° übersteigt. Für höhere Werthe von r, ist $sec. u$ kleiner als $sec. r$ und oberhalb 80° wird der Unterschied bedeutend.

Nach der Undulationstheorie müfsten die Dicken für alle Incidenzen proportional zu $sec. r$ seyn. Fresnel und Herschel erkannten diesen Unterschied und Letzterer hält sie für einen wichtigen Einwurf gegen die Undulationstheorie. Um ihn zu erklären nehmen sie an, das Snell'sche Gesetz (*Le loi de Descartes*) sey möglicherweise unrichtig *für eine grofse Schiefe der Strahlen zwischen stark genäherten Flächen* [1]).

Im Laufe einer Reihe von Versuchen zum Studium des Phänomens der Farbenringe haben wir Gelegenheit gehabt uns zu überzeugen, dafs, der Behauptung Newton's zuwider, das theoretische Gesetz vollkommen übereinstimmt mit den Beobachtungen bis zu der letzten Gränze, bei der es uns noch möglich war die Ringe deutlich zu erblicken. Diese Gränze ist 85° 21'.

Die Neigungen wurden uns durch einen Gambey'schen Theodolith mit Sicherheit gegeben. Die Ringe wurden in

1) Fresnel, *Supplément à la chimie de Thomson*, *T. V. p.* 75. (Ann. Bd. XII. S. 203). Herschel, *Traité de la Lumière T. I. p.* 434 (Herschel, vom Licht §. 670).

dem homogenen Lichte einer mit gesalzenem Alkohol gespeifsten Flamme gebildet. Ihr Durchmesser wurde auf folgende Weise gemessen.

Das auf einer vollkommen horizontalen Unterlage befindliche System der beiden Gläser liefs sich durch eine gute Mikrometerschraube, deren Axe winkelrecht war, auf der Vertical-Ebene des Theodoliths, in Bewegung setzen; und man führte succesiv den dunkelsten Theil eines jeden schwarzen Ringes unter den Verticalfaden des Fernrohrs. Der Gang der Schraube, der zwei Hundertel eines Millimeters angab, lehrte dann, wie begreiflich, den wirklichen Durchmesser der Ringe ohne alle Berichtigung kennen.

Wir haben die Ehre hier einige der erhaltenen Zahlen vorzulegen. Sie zeigen, welchen Grad von Sicherheit man von dieser Art von Messung erwarten kann, und welches Zutrauen unsere Behauptung verdient. In der folgenden Tafel nennen wir *n*ten Ring denjenigen, für welchen die Dicke das 2 (*n* — 1) fache der Dicke ist, die dem ersten hellen Ring entspricht.

	Neigung 7° 55′ 30″		Neigung 37° 36′	
	Durchmesser beobachtet mm.	Durchmesser berechnet nach dem theoret. Gesetz mm.	Durchmesser beobachtet mm.	Durchmesser, berechnet nach dem theoret. Gesetz. mm.
2ter			6,30	6,21
3ter	7,98	7,86	8,85	8,78
4ter	9,71	9,61	10,78	10,76
5ter	11,11	11,11	12,47	12,42
6ter	12,51	12,42	13,86	13,88
7ter	13,69	13,60	15,16	15,21
8ter	14,75	14,70	16,42	16,43
9ter	15,79	15,71	17,60	17,57
10ter	16,69	16,66	18,66	18,63
11ter	17,65	17,57		
12ter	18,41	18,42		

	Neigung 84° 3′			Neigung 85° 21′		
	Durchmesser beobachtet mm.	Durchmesser berechnet nach dem theoret. Gesetz mm.	Durchmesser berechnet nach der Newton'schen Formel mm.	Durchmesser beobachtet mm.	Durchmesser berechnet nach dem theoret. Gesetz mm.	Durchmesser berechnet nach der Newton'schen Formel mm.
2ter	17,09	17,16	15,26	19,82	19,41	16,37
3ter	24,12	24,27	21,58	27,42	27,45	23,15
4ter	29,79	29,73	26,43	33,79	33,63	28,36
5ter	34,10	34,33	30,52	38,74	38,82	32,75
6ter	38,38	38,38	34,12	43,53	43,41	36,61
7ter	42,12	42,05	37,38	47,53	47,55	40,11
8ter	45,56	45,44	40,38			
9ter	48,77	48,55	43,17			
11ter	51,78	51,50	45,78			

VIII. *Zerlegung des Wassers vom todten Meere; von R. F. Marchand.*

Von dem Wasser des todten Meeres sind bis jetzt sieben Analysen bekannt geworden, die von Lavoisier, Marcet, Klaproth, Gay-Lussac, Hermstädt, C. G. Gmelin und endlich von Apjohn angestellt worden sind. Die Resultate dieser Analysen stimmen wenig miteinander überein, nicht allein in Beziehung auf die Quantität der in dem Wasser enthaltenen Salze: sie weichen auch wesentlich von einander ab in Betreff des relativen Verhältnisses der einzelnen Stoffe untereinander. Es ist kein Zweifel, daſs die Zusammensetzung des Meeresbodens und des salzhaltigen Ufers, welches im Süden durch das Steinsalz-Gebirge von Usdum gebildet wird, die Ursache dieser Differenzen sind.

Herr von Kunowski aus Berlin brachte vor einigen Jahren etwa ein Litre Wasser in einer gläsernen mit Kork verstopften und versiegelten Flasche, von einer Reise aus

dem Orient mit, welches er an der nördlichen Spitze des Sees, unweit von dem Einflusse des Jordans, geschöpft hatte. Derselbe hatte die Güte, mir dieses, wie auch eine Quantität Erde aus der westlich vom Meere gelegenen Salzwüste Zeph zur Untersuchung mitzutheilen.

Das specifische Gewicht des Wassers fand ich bei 19° C. zu 1,18415; bei 13° 1,1859 also niedriger, als die meisten früheren Beobachter; nur Apjohn fand es zu 1,153; das Wasser, welches er untersuchte war sehr nahe dem Jordan und zur Regenzeit geschöpft.

Die Analyse, welche auf die gewöhnliche Weise angestellt worden, ergab folgendes Resultat:

Chlorcalcium	2,894	Chlor	1,853
		Calcium	1,043
Chlormagnesium	10,543	Chlor	7,866
		Magnesium	2,677
Chlorkalium	1,398	Chlor	0,665
		Kalium	0,733
Chlornatrium	6,578	Chlor	3,992
		Natrium	2,586
Chloralumium	0,018	Chlor	0,013
		Alumium	0,005
Brommagnesium	0,2507	Brom	0,2178
		Magnesium	0,0329
Schwefelsaurer Kalk	0,088	Schwefels.	0,052
		Kalk	0,036
Kieselsäure	0,003		
	21,729.		

Die Erde enthielt gegen 16 Procent in Wasser lösliche Salze, unter denen eine reichliche Menge Brommagnesium sich befand.

IX. *Nekrolog*.

Die physikalischen Wissenschaften haben kurz nacheinander zwei Verluste erlitten, deren jeder mit tiefer Trauer erfüllen mufs.

Ludwig Friedrich Wilhelm August Seebeck, der würdige Sohn des Mannes, der einst zu den Koryphäen der Berliner Academie zählte, ist mitten im kräftigsten Mannesalter ein Raub des unerbittlichen Todes geworden. Geboren zu Jena am 27. Dec. 1805, in Berlin gebildet und hier mehre Jahre als Lehrer am Cöllnischen Gymnasium mit Auszeichnung thätig, starb er zu Dresden, als Director der technischen Bildungsanstalt daselbst, in der Nacht vom 18. auf den 19. März d. J. an den leider immer noch nicht ausgerotteten Menschenblattern. Was der Verewigte für die Wissenschaft war, das bezeugen seine gediegenen Arbeiten im Gebiete der Optik und Akustik, die ihn längst den gründlichsten und einsichtsvollsten Physikern Deutschlands an die Seite stellten; wieviel von seiner Thätigkeit noch zu erwarten stand, das vermögen nur Die ganz zu beurtheilen, welche wissen, dafs seine bisherigen Arbeiten nur die Früchte kärglich zugemessener Mufsestunden waren, und dafs sich ihm erst wenige Tage vor seinem Ende in der Berufung zur ordentl. Professur der Physik in Leipzig ein freierer und mit den Hülfsmitteln der Wissenschaft reichlich ausgestatteter Wirkungskreis eröffnet hatte. Sein Tod ist daher in Wahrheit ein Verlust für die Wissenschaft!

Johann Wolfgang Döbereiner, der berühmte Entdecker so vieler wichtigen Thatsachen im Bereich der Physik und Chemie, starb am 24. März d. J. zu Jena, freilich nicht mehr in der Blüthe des Lebens, aber doch immer noch in einem Alter, wo er hätte für die Wissenschaft thätig seyn können (geb. 1780 Dec. 13. zu Cur im Bayreuth'schen). Seine Werke errichten ihm ein unvergängliches Denkmal!

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1849. ANNALEN №. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVI.

I. *Ueber die Seitenentladung der elektrischen Batterie; von* Peter Riefs.

(Auszug aus einer akademischen Abhandlung.)

Auf eine Anfrage eines Committe der englischen Marine (1840) über die Natur der Seitenentladung antwortete Faraday: er kenne keine Seitenentladung, die etwas Anderes wäre, als eine Ablenkung und Theilung des Hauptstromes, die man durch eine vollkommene Hauptschliefsung vermeiden könne [1]). Diese Meinung des grofsen Naturforschers erscheint nicht ganz ungerechtfertigt, wenn man die Untersuchungen näher betrachtet, die seit 80 Jahren über die Seitenentladung angestellt worden sind. Ueberall sind übermäfsig starke Ladungen der Batterie gebraucht, der Funke ist in grofser Nähe der geladenen Fläche erzeugt worden; es wurde nicht dafür gesorgt, äufsere Belegung und Schliefsungsbogen vollkommen zur Erde abzuleiten, und endlich ist keine durchgängig gut leitende Schliefsung angewandt worden. Frühere Erklärungen der Erscheinung machen diese Unvollkommenheit der Schliefsung zur Bedingung. Biot giebt sie zwar im *Traité* nicht wörtlich zu, aber er hat sie in der, seiner Erklärung beigegebenen Abbildung gezeichnet, indem er den gröfsten Theil des Schliefsungsbogens aus einer schlaffen Gliederkette bestehen läfst. Dafs diefs nicht zufällig sey, beweist die Aen-

1) *He was not aware of any phenomenon, called lateral discharge, which was not a diversion or division of the primary current and that all liabilities to a diversion of the main charge would decrease in proportion to the capability and goodnefs of the primary conductor. Annals of electricity Vol. V. p.* 7.

derung seiner Erklärung in den spätern Ausgaben des *Précis*. Eine Entladung aber, welche die Zwischenräume in den losen Gliedern einer Kette zu durchbrechen hat, seitlich abspringen zu sehen, hatte nichts Auffallendes. Ebenso wenig nöthigte der Fall, wo der Entladungstrom einen dünnen Drath verläſst, um auf einen, von demselben getrennten, dickeren überzugehen, zur Annahme einer eigenthümlichen Wirkung der Entladung. — Ich habe mich daher nicht darauf beschränken dürfen, die bereits vorliegenden Versuche über die Seitenentladung fortzusetzen, ich hatte das Vorhandenseyn derselben erst aufzuzeigen. Nachdem sich ergeben hatte, daſs auch die schwächste Entladung der Batterie, die in der ganz metallischen Schlieſsung keine wahrnehmbare Erwärmung hervorbringt, dennoch eine Seitenentladung erzeugt und daſs diese ihre eigenen Gesetze befolgt — war mir das weitere Ergebniſs nicht minder überraschend, daſs nämlich, ganz im Gegensatze zu der oben angeführten Behauptung, eine Ablenkung und Theilung des Entladungsstromes erst durch das Vorangehen einer Seitenentladung möglich gemacht wird. Im Laufe der Untersuchung hatte ich Gelegenheit, ein Gesetz über die Schlagweite der strömenden Elektricität abzuleiten, das mir für die Elektricitätslehre im Allgemeinen von Wichtigkeit zu seyn scheint.

I. Versuche über die Seitenentladung.

Um diese Versuche durch keine Nebenwirkung stören zu lassen, waren die Vorsichtsmaſsregeln geboten: Anwendung möglichst schwacher Ladungen der Batterie, hinlängliche Entfernung des jedesmaligen Prüfungsinstruments von der Elektrisirmaschine und den geladenen Flächen der Batterie, feste Verbindung der einzelnen Stücke des Schlieſsungsbogens und vollkommene Ableitung desselben zur Erde. Eine genaue Beschreibung des unveränderlichen Theiles des angewandten Schlieſsungsbogens dürfte deshalb nicht überflüssig seyn. Der Schlieſsungsbogen geht von der nahe 4zölligen Messingkugel aus, in welche die Drähte der ein-

zelnen Batterieflaschen eingreifen und die während der Ladung durch einen beweglichen Arm mit dem 30 Zoll entfernten Conductor der Maschine (einer 5zölligen Kugel) verbunden ist. Eine gekrümmte Messingröhre, 24,1 par. Zoll lang, $4\frac{1}{6}$ Linie dick, geht von der Batteriekugel nach unten und endigt in eine Kugel, auf welche die Kugel des Entladungsapparates aufschlägt. Es folgt im Schliefsungsbogen der Messingstab des Entladungsapparats, 9 Zoll lang $3\frac{1}{3}$ Linie dick, das Kugelcharnier, um das sich derselbe dreht und dann ein aufwärts gehender Messingdraht, 22,2 Zoll lang, $1\frac{7}{8}$ Lin. dick, der in einem mit Schraubenverbindungen versehenen isolirten Gestelle endigt. In gleicher Höhe mit diesem und 25 Zoll von ihm entfernt, befindet sich ein zweites Gestell, das einen Messingstab trägt, 5,8 Zoll lang, $3\frac{1}{2}$ Lin. dick, an dem ein verticaler mit den Gasröhren des Hauses verbundener Kupferstreifen aufgehängt ist. Dieser Kupferstreifen, $13\frac{1}{4}$ Lin. breit $\frac{1}{12}$ Lin. dick, wird durch eine Feder gegen den $1\frac{1}{2}$ Lin. dicken Kupferdrath gedrückt, der von dem Metallboden der Batterie zu der Maafsflasche geht. Es gehören vom Kupferstreifen 32,3, von dem Draht $14\frac{1}{2}$ Zoll zum Schliefsungsbogen. Diefs sind die unveränderlichen Stücke des Schliefsungsbogens; das veränderliche Stück desselben, das Schliefsungsdraht oder *Stamm*draht heifsen soll, wird mit seinen Enden in den beiden erwähnten Gestellen befestigt. Bei dem kürzesten Schliefsungsdrahte, der aus dickem Messingdraht von $24\frac{1}{2}$ Zoll Länge bestand, mifst die Länge des ganzen Schliefsungsbogens von der Batteriekugel bis zum Batterieboden nahe 138 Zoll.

Um die Seitenentladung zu Stande zu bringen, wird an dem *Stamm*drahte, winkelrecht gegen denselben, das Ende eines Drahtes befestigt, der *Ast*draht heifsen soll. (Unter Zweigdraht wird ein Draht verstanden, der mit beiden Enden am Stamme befestigt ist.) Zur Befestigung des Astes benutzte ich eine doppelte Schraubenklemme, deren Bohrungen winkelrecht auf einander stehen. Das freie Ende des Astes war mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers verbunden, dessen Vernier die Entfernung der Kugeln di-

rect bis 0,02 par. Lin. angab. Mit der zweiten Kugel war das Ende eines Drahtes verbunden, der *Seitendraht*, der in der Verlängerung des Astdrahtes lag. Man hat durch diese Einrichtung das Schema eines horizontal ausgespannten Drahtes (des Stammdrahtes) und eines winkelrecht an ihm befestigten Drahtes, letzterer durch einen Zwischenraum in zwei Stücke (den Ast- und Seitendraht) getheilt. (Siehe Fig. I. Taf. II.)

Ast- und Seitendraht wurden mit einander verbunden, und das Ende des letztern an dem Knopfe eines, 5½ Fufs von dem Stammdrahte entfernten, Goldblattelektroskops befestigt. Als die Entladung der Batterie durch den Stammdraht geschah, zuckten die Blätter des Elektroskops; wurde dasselbe mit einem Säulenelektroskope vertauscht, so zuckte das Goldblatt bei der Entladung stets nach derselben Polplatte, positive Elektricität anzeigend, die hier (wie weiterhin) zur Ladung der Batterie gebraucht wurde. Ein empfindliches Luftthermometer (mit Platindraht von rad. 0,0185 Lin.) wurde in den Seitendraht eingeschaltet; es wurde keine Erwärmung desselben bemerkt bei Entladungen solcher Stärke, die ich bei diesen Untersuchungen nicht zu überschreiten gesonnen war. Das Ende des Seitendrahts wurde durch eine Platinspitze verlängert, die auf einem isolirten mit Jodkaliumlösung genäfsten Papiere stand; eine zweite Platinspitze stand von der ersten 1 Lin. entfernt, und war mit einem isolirten Kupferdrahte verbunden. Es wurde keine Spur von Zersetzung bei der Entladung bemerkt. Das Prüfungsmittel, das ich bei dem Nebendrahte angegeben [1]), nämlich durch das Ende desselben auf Pechplatten Staubfiguren zu bilden, habe ich hier nicht angewandt. Während diefs Mittel dort nützlich geworden war, die von mehreren Seiten in Frage gestellte Unveränderlichkeit der Richtung des Nebenstroms darzulegen, erschien es bei der Seitenentladung unnütz, für welche ein solcher Zweifel nicht besteht. Ebenso wenig habe ich versucht, mit dem Seitendrahte Stahlnadeln zu magnetisiren, da kein Resultat die-

1) Poggendorff's Ann. Bd. 51, S. 351.

ses Versuches eine Frage über die Seitenentladung zu entscheiden geeignet seyn konnte.

Der Astdraht wurde von dem Seitendrahte durch die Kugeln des Funkenmikrometers getrennt. Ich bemerke, dafs hier und überall in der Folge die Drähte, wenn sie nicht sehr dünn waren, nicht unmittelbar in den Schraubenklemmen des Mikrometers befestigt wurden, da sie sonst durch Gewicht und Starrheit die sichere Einstellung der Kugeln verhindern konnten, sondern dafs zwischen dieselben und das Mikrometer kleine Spiralfedern eingeschoben waren, die aus einem $\frac{1}{6}$ Lin. dicken, 7 Zoll langen, gut ausgeglühten Kupferdrahte bestanden. Die Entfernung der Kugeln betrug hier 1 bis 4 Zehntellinie. Als eine hinlängliche Elektricitätsmenge aus der Batterie durch den Stammdraht entladen wurde, erschien zwischen den Kugeln der allen Beobachtern der Seitenentladung bekannte Funke. Nach demselben erwies sich der ganze Seitendraht elektrisch. Das Ende desselben, an ein Säulenelektroskop gehalten, brachte das Goldblatt desselben zum Anschlagen an die Polplatte und zwar mit positiver, derselben Elektricität, mit der die Batterie geladen war. An ein Goldblattelektroskop gehalten, brachte das Ende des Seitendrahtes die Goldblätter zu einer Divergenz mit positiver Elektricität, die 5 bis 10 Grade betrug. Gröfsere Divergenzen traten ein, wenn der Seitendraht während der Entladung mit dem Elektroskope verbunden war. Das Ende des Drahtes wurde an der obern dreizölligen Platte eines Condensators mit Glasplatte befestigt; nach der Entladung war die Platte mit positiver Elektricität geladen, die am Elektroskope eine Divergenz von 25 bis 40 Grade hervorbrachte. Hieraus folgt, dafs in der Seitentladung einer mit positiver Elektricität geladenen Batterie eine Bewegung von positiver Elektricität von dem Aste zum Seitendrahte stattfindet.

Die Divergenz des mit dem Ende des Seitendrahtes verbundenen Elektroskops ist eine in hohem Grade wandelbare Erscheinung. Bei anscheinend identischen Versuchen sieht man häufig die Divergenzen vom Einfachen bis Vierfachen

wechseln, und es kommt nicht selten vor, dafs der Seitendraht fast ganz unelektrisch bleibt. Läfst man den Apparat ungeändert und steigert die Elektricitätsmenge der Batterie, so ist damit keinesweges ein Steigen der Divergenzen bestimmt. So fand ich einmal, bei Anwendung der Elektricitätsmengen 14, 15, 16, die Divergenzen des Elektroskops 20, 13, 5 Grad, ein anderesmal für die Elektricitätsmengen 16, 17, 18 die Divergenzen 15°, 7°, 12°. Aenderte ich die Entfernung des Astes von dem Seitendrahte, und damit die Länge des überspringenden Funkens, wodurch zugleich eine Aenderung in der Ladung der Batterie geboten wurde, so gab der längere Funke nicht immer die gröfsere Divergenz. So fand ich z. B. in einer Versuchsreihe

bei der Funkenlänge	0,1	Lin.	die Divergenz	10	bis	20°
- - -	0,2	-	- -	0	-	20
- - -	0,4	-	- -	5	-	20
- - -	0,7	-	- -	10	-	20

Trotz dieser unregelmäfsigen Divergenzen wurde eine bestimmte Abhängigkeit der Funkenlänge von der Ladung der Batterie bemerkt. Die Divergenzen, obgleich von der Seitenentladung herrührend, hängen mit dieser nur in loser Weise zusammen, die sich leicht angeben läfst. Der Seitendraht, der während der Entladung der Batterie von dem Aste, wie dieser vom Stamme, elektrisch gemacht wird, wird nach der Entladung von demselben wieder gröfstentheils entladen. Der Funke zwischen Ast- und Seitendraht ist ein doppelter, von der Bewegung derselben Elektricitätsart nach entgegengesetzten Richtungen herrührend. Priestley hatte denselben Schlufs aus der, gegen den Glanz des Funkens unverhältnifsmäfsig geringen, Elektrisirung des Seitendrahtes gezogen. Die Entladung des Seitendrahtes ist nach Umständen, welche die Seitenentladung nicht ändern, mehr oder weniger vollständig. Sie kann absichtlich unvollständig gemacht werden, wenn man das Ende des Drahtes mit einer Condensatorplatte verbindet. Es ist daher bei dem Studium der Seitenentladung die Beobachtung der

Divergenz des Elektroskops unnütz, wenn man sie nicht, wie ich es gethan, zur gelegentlichen Unterstützung des Auges bei ungünstiger Stellung des Funkenmikrometers benutzen will. Eine Divergenz des Elektroskops setzt stets einen Funken voraus, aber nicht umgekehrt.

Zur Beurtheilung des Seitenstromes blieb also nur die Schlagweite übrig, dafs heifst die gröfste Entfernung des Astes vom Seitendrahte, bei welcher ein Funke erschien. Diese Schlagweite giebt aber kein Maafs der in Bewegung gesetzten Elektricitätsmengen; ich werde deshalb für den Seitenstrom auch ferner die Bezeichnung *Seitenentladung* beibehalten und diese gröfser oder kleiner nennen, je nachdem sie eine längere oder kürzere Luftschicht zu durchbrechen fähig ist. Um die Aenderung der Seitenentladung durch verschiedene Anordnung ihrer Leiter zu erfahren, hätte ich Batterie und deren Ladung ungeändert lassen und mit dem Funkenmikrometer in jedem Falle die Schlagweite aufsuchen müssen. Diese Methode ist aber ebenso beschwerlich als ungenau, da häufig die Fehler beim Einstellen des Mikrometers wesentliche Unterschiede verdecken. Es wurde deshalb zuerst die Abhängigkeit der Schlagweite x der Seitenentladung von der Elektricitätsmenge q und der Flaschenzahl s der Batterie bestimmt. Zahlreiche Versuche gaben ohne eine einzige Ausnahme das Gesetz

$$x = a\left(\frac{q}{s}\right)^2$$

Die Schlagweite der Seitenentladung ist proportional dem Quadrate der Dichtigkeit der in der Batterie angehäuften Elektricität.

Nun konnten die Versuche mit beliebigen Ladungen angestellt, und die zu vergleichenden auf dieselbe Ladung reducirt werden. Die Bestimmung von a ist sehr zeitraubend; leicht ausführbar und hinlänglich genau die von $\frac{s}{\sqrt{a}}$, indem für im Voraus gewählte Schlagweiten die kleinste Elektricitätsmenge gesucht wird, die eine Seitenentladung liefert. Die Versuche können dann immer so eingerichtet werden, dafs der Beobachtungsfehler, der nahe bis 1 gehen

kann, das Resultat nicht wesentlich beeinträchtigt. Ich habe in den folgenden Versuchen 3 Flaschen angewendet für die Constante $\frac{3}{\sqrt{a}} = b$ das Mittel aus mehreren Beobachtungen genommen und die Berechnung der Elektricitätsmengen nach $q = b\sqrt{x}$ neben die beobachteten Mengen gesetzt. Die Constante b giebt die Elektricitätsmenge, die aus 3 Flaschen entladen, eine Seitenentladung von 1 Linie Schlagweite liefert; die Stärke der Seitenentladung wird also mit b im umgekehrten Sinne variiren.

Einfluſs des Seiten-, Ast- und Stammdrahtes auf die Seitenentladung.

Länge des Seitendrahtes. Die eine Kugel des Mikrometers war mit dem Stamme durch einen $3\frac{1}{2}$ Zoll langen Draht verbunden, während die andere einen kupfernen Seitendraht ($\frac{3}{8}$ Lin. dick) von verschiedener Länge erhielt. Die Elektricitätsmenge wurde durch eine Maaſsflasche bestimmt, deren Kugeln $\frac{1}{2}$ Lin. von einander entfernt waren.

Länge des Seitendrahtes.	Schlagweite x.	Elektricitätsmenge beobacht. q.	berechn.	($q = b\sqrt{x}$) Constante b.
7 Zoll	0,1 Lin.	20	19,9	
	0,2	28	28,1	62,9
56	0,1	12	11,8	
	0,2	16	16,7	
	0,3	20	20,4	37,3
160,6	0,1	10,5	10,3	
	0,2	14	14,5	
	0,4	21	20,6	32,5.

Eine weitere Verlängerung des Seitendrahtes bis 328 Zoll brachte keine wesentliche Aenderung der Entladung hervor. Die Seitenentladung nimmt also mit Verlängerung des Seitendrahtes an Stärke zu, aber nur bis zu einer bestimmten Gränze. Bei constanter Ladung der Batterie verhalten sich die Schlagweiten umgekehrt wie die Quadrate der Constante b. Hat man bei einem Seitendrahte von 7 Zoll Länge die Seitenschlagweite 1 erhalten, so läſst sich

diese, wie man sieht, durch Verlängerung des Drahtes auf 3,75, aber nicht weiter, steigern.

Länge des Astdrahtes. Der Ast wurde, so weit möglich, auf Null gebracht, indem der Zapfen, auf dem die eine Kugel des Mikrometers steht, unmittelbar in dem Stamme des Schliefsungsbogens angebracht wurde. Als Seitendraht diente hier und überall in der Folge der 160,6 Zoll lange Kupferdraht. Nach Untersuchung der Schlagweite wurde dann das Mikrometer durch einen $\frac{1}{6}$ Lin. dicken Kupferdraht mit dem Stamm verbunden und die Länge dieses Drahtes verändert.

Länge des Astdrahtes.	Schlagweite x.	Elektricitätsmenge beobacht. q.	berechn.	$(q = b\sqrt{x})$ Constante b.
0	0,1 Lin.	8,5	8,1	
	0,2	11	11,4	
	0,4	16	16,2	25,6
7 Zoll	0,1	9	8,8	
	0,2	12	12,5	
	0,4	18	17,6	27,9
61	0,1	10,5	10,1	
	0,2	14	14,3	
	0,4	20	20,2	32,0
188	0,1	11	11	
	0,2	15,5	15,5	
	0,4	22	21,9	34,7.

Die Seitenentladung nimmt also mit Verlängerung des Astdrahtes ab, aber in sehr geringem Verhältnisse zur gesteigerten Länge. Diefs erscheint deutlicher, wenn man die Schlagweite für eine bestimmte Ladung der Batterie (z. B. die Elektricitätsmenge 16) berechnet.

Länge des Astes	0	7	61	188 Zoll.
Schlagweite	0,39	0,33	0,25	0,21 Linie.

Stellung des Astes am Stamme. Die Stelle des Stammes, von welcher der Ast ausgeht, hat einen bedeutenden Einflufs auf die Stärke der Seitenentladung, wie die folgenden Versuche zeigen. Der Schliefsungsbogen enthielt aufser den unveränderlichen Theilen, die oben beschrieben

sind, einen Messingdraht von 24½ Zoll Länge und ⅜ Lin. Dicke, der die beiden dort beschriebenen Gestelle verband. Der ganze Schliefsungsbogen, von der Kugel der Batterie bis zum Boden derselben gemessen, hatte eine Länge von 138 Zoll. Der Astdraht wurde 54 Zoll lang genommen, so dafs das Mikrometer bei der ganzen Versuchsreihe an derselben Stelle stehen blieb. Zur Bezeichnung der Stelle des Stammes, an welcher der Ast eingefügt war, wird die Länge des Stückes vom Schliefsungsbogen angegeben, das zwischen ihm und der Batteriekugel lag. Die erste brauchbare Stelle des Stammes lag dicht hinter dem Charniere des Entladungsapparates, 38 Zoll von der Batteriekugel; die letzte bei 81 Zoll, vor dem Kupferstreifen, der den Draht der Maafsflasche berührte.

Entfernung des Astes v. d. Batteriekugel.	Schlagweite x.	Elektricitätsmenge beobachtet q.	berechnet.	($q = b\sqrt{x}$) Constante b.
38 Zoll	0,1 Lin.	6,5	6,6	
	0,2	10	9	
	0,4	13	13	
	0,7	17,5	17,6	21,0
50	0,1	7,0	7,5	
	0,2	12	10,6	
	0,4	14	14,9	
	0,7	20	19,8	23,7
59	0,1	8	7,8	
	0,2	11	11	
	0,4	15	15,6	
	0,7	21	20,6	24,7
61	0,2	11	11,3	
	0,4	15,5	15,9	
	0,7	22,5	21,2	25,3
71	0,1	11	10,7	
	0,2	15,5	15,2	
	0,4	21,0	21,5	
	0,7	28	28,5	34
81	0,1	14	14,3	
	0,2	21	20,2	
	0,4	28	28,6	45,2.

Eine constante Elektricitätsmenge, z. B. 17,6, würde Seitenentladungen mit folgenden Schlagweiten geben;

Entfernung der Stelle	38	50	59	61	71	81 Zoll
Schlagweite	0,7	0,56	0,51	0,48	0,27	0,15 Lin.

Die ersten 3 Stellen lagen, wie die letzten, auf demselben continuirlichen Drahte. Bei einem Intervalle von 20 Zoll nimmt die Schlagweite auf dem ersten Drahte im Verhältnisse 10 zu 7, auf dem zweiten wie 10 zu 3 ab. Die Schlagweite der Seitenentladung nimmt also mit der Länge des Schliefsungsbogens ab, die den Ast von dem Innern der Batterie trennt, aber desto schneller, je mehr man sich von der Batterie entfernt.

Dafs diese auffallende Abnahme der Schlagweite nicht durch eine Influenz der Batteriekugel bedingt werde, erhellt daraus, dafs die mit 61 bezeichnete Stelle des Schliefsungsbogens, durch die Luft gemessen, 26 Zoll, die Stelle 71 24 und die Stelle 81 26 Zoll von der Batteriekugel entfernt war. Doch wurde noch folgender Versuch angestellt. Statt des Messingdrahtes zwischen den Gestellen wurde ein zweimal im rechten Winkel gebogener Kupferdraht von 118 Zoll Länge $\frac{5}{6}$ Lin. Dicke in den Stammdraht eingeschaltet, dessen mittlerer Theil, 38 Zoll lang, über 5 Fufs von der Batteriekugel entfernt war. Dadurch war der ganze Schliefsungsbogen 231 Zoll lang geworden.

Das Mikrometer wurde durch einen 7 Zoll langen Astdraht successiv an 3 verschiedenen Stellen des Stammes befestigt, von welchen die beiden letzten auf dem mittleren Theile des Kupferdrahtes lagen.

Entfernung d. Astes v. d. Batteriekugel.	Schlagweite x.	Elektricitätsmenge beobacht. q.	berechn.	($q = b\sqrt{x}$) Constante b.
61 Zoll	0,2	8	8,2	
	0,4	11	11,3	
	0,7	15,5	15	17,9
101	0,1	8	7,9	
	0,2	11	11,1	
	0,4	15	15,8	

Entfernung des Astes v. d. Batteriekugel.	Schlagweite. x.	Elektricitätsmenge beobacht. q.	berechn.	($q = b\sqrt{x}$) Constante b.
	0,7	22	20,9	25,0
136	0,1	11	11,2	
	0,2	16	16	
	0,4	23	22,6	35,7

Die Entladung mit der Elektricitätsmenge 17,6 würde in der Seitenentladung folgende Schlagweiten geben:

Entfernung v. d. Batteriekugel	61	101	136 Zoll.
Schlagweite	0,97	0,50	0,24

Auch hier sehen wir die Schlagweiten auf dem der Batterie näheren Drahtstücke langsamer abnehmen, als auf dem entfernteren; auf dem ersten im Intervall von 40 Zoll im Verhältnisse 1 zu 0,52, auf dem letzten im Intervalle 35 Zoll wie 1 zu 0,48. Aber besonders auffällig sind die absoluten Werthe der Schlagweiten mit denen des vorigen Paragraphs verglichen, die hier in gleichen Entfernungen viel gröſser sind. So ist hier, für gleiche Elektricitätsmenge berechnet, die Schlagweite noch bei 136 Zoll gröſser als früher bei 81 Zoll und bei 61 Zoll Entfernung gröſser als früher bei 38. Dieser groſse Unterschied der Schlagweiten kann nicht von der verschiedenen Länge der Astdrähte herrühren, deren Einfluſs nur gering ist, und ebenso wenig von der durch den veränderten Schlieſsungsbogen verminderten Stärke des Entladungsstroms, da deren Einfluſs hier unmerklich bleibt. Diese Vergröſserung der Schlagweite rührt von der veränderten Länge des Schlieſsungsbogens her; die Seitenentladung ist in bestimmter Entfernung vom Innern der Batterie desto gröſser, je länger der ganze Schlieſsungsbogen ist.

Einfluſs des Stammdrahtes auf die Seitenentladung. Die Stärke des Entladungstromes bei constanter Ladung der Batterie hängt bekanntlich von Beschaffenheit und Dimensionen des Schlieſsungsbogens ab. Um den Einfluſs dieser Stärke auf die Seitenentladung zu finden, die stets an derselben Stelle des Stammes hervorgebracht wurde, habe ich in den 3 ersten der folgenden Versuchsreihen Länge und

Form des Stammes ungeändert gelassen, in den zwei letzten die Länge geändert. Das Mikrometer war an einem 7 Zoll langen Aste, dicht an dem ersten Gestelle, also 61 Zoll von der Batteriekugel entfernt, am Stamme angebracht. Als Seitendraht diente, wie immer, der 160,6 Zoll lange Kupferdraht. Zwischen beiden Gestellen wurden verschiedene Drähte befestigt, in den drei ersten Reihen straff gespannt, in den beiden letzten spiralförmig gewunden.

Im Stamme.	Schlagweite x.	Elektricitätsmenge. beobacht. q.	berechn.	$(q = b\sqrt{x})$ Constante b.
Messing rad. $\frac{2}{3}$ Lin.	0,1 Lin.	9	9	
Länge 24,5 Zoll	0,2	12	12,7	
	0,4	18	18	
	0,7	25	23,8	28,4
Messing rad. $\frac{7}{48}$ Lin.	0,1	9	8,8	
Länge 24,5 Zoll	0,2	12	12,4	
	0,4	17	17,5	
	0,7	24	23,2	27,7
Neusilber rad. $\frac{1}{48}$ Lin.	0,1	8	7,7	
Länge 24,5 Zoll	0,2	11	10,9	
	0,4	15	15,4	
	0,7	20	20,3	24,3
Messing rad. $\frac{7}{48}$ Lin.	0,1	7	7	
Länge 48,3 Zoll	0,2	10	9,9	
	0,4	14	14	
	0,7	19	18,6	22,2
Neusilber rad. $\frac{1}{48}$ Lin.	0,1	7	6,7	
Länge 32 Zoll	0,2	10	9,5	
	0,4	12	13,5	
	0,7	18	17,8	21,3

In bestimmter Entfernung vom Innern der Batterie nimmt also die Stärke der Seitenentladung *zu*, während die Stärke des Entladungsstromes durch Aenderung des Schliefsungsbogens abnimmt, aber in einem aufserordentlich geringen Verhältnisse, wie die folgende Berechnung zeigt. Die Stärke des Entladungsstromes bei constanter Ladung der Batterie,

oder der umgekehrte Werth seiner Dauer, hat den Ausdruck $\frac{1}{\frac{1}{i}+V}$, wo $\frac{1}{i}$ den Verzögerungswerth des unveränderten Theils des Schliefsungsbogens, V den des veränderlichen bezeichnet. Wir wollen V für den dicken Messingdraht zur Einheit nehmen und $\frac{1}{i}$ nach Schätzung $= 4$ setzen. Der Strom der ersten Reihe ist dann $\frac{1}{5}$ und die übrigen werden durch Vergleichung der Werthe V für die einzelnen Drähte gefunden. $V = \frac{lx}{r^2}$, wo l Länge, r Radius, x Verzögerungskraft des Metalles bedeutet. Die Entladungsströme haben der Reihe nach die Werthe $\frac{1}{5}$ $\frac{1}{24,9}$ $\frac{1}{3206}$ $\frac{1}{45,2}$ $\frac{1}{4184}$. Nimmt man den schwächsten Strom zur Einheit, und setzt die Schlagweiten der für die Elektricitätsmenge 23,8 berechneten Seitenentladungen hinzu, so kommt folgende Zusammenstellung:

Stärke des Entladungsstroms	837	168	1,35	92,6	1
Stärke der Seitenentladung	0,70	0,74	1	1,15	1,25 Lin.

Die ersten 3 Spalten, bei welchen der Schliefsungsbogen dieselbe Länge behielt, zeigen wie gering die Zunahme der Seitenentladung im Verhältnisse zur Abnahme des Entladungsstromes ist. Indem der letztere von 620 bis 1 abnimmt, nimmt die Schlagweite nur im Verhältnisse von 7 zu 10 zu. Die vierte Spalte zeigt den überwiegenden Einflufs der Länge des Schliefsungsdrahts auf die Seitenentladung. Wäre die Stromstärke 92,6 ohne Aenderung der Länge der Schliefsung erhalten worden, so hätte die Schlagweite kaum 0,8 Linien betragen können, statt dafs sie durch Verdoppelung der Länge des Stammes auf 1,15 gebracht worden ist. In dem Beispiele der fünften Spalte endlich wirkten Schwäche des Stroms und Länge des Stammes zusammen, die gröfste Schlagweite herbeizuführen. Es folgt hieraus, dafs die Seitenentladung an einer bestimmten Stelle des Stammes zunimmt, wenn das Leitungsvermögen des Stammes zwischen dieser Stelle und der äufsern Belegung der Batterie verschlechtert wird. Die Zunahme ist bedeutend,

wenn die Verringerung der Leitung durch Verlängerung des Stammes, äufserst gering aber, wenn sie durch Aenderung der Dicke und des Metalles des Schliefsungsdrahtes bewirkt wird.

II. Entstehung der Seitenentladung.

Nach allen vorhergehenden Versuchen erscheint die Seitenentladung als eine Influenzwirkung des während der Entladung der Batterie elektrisch gewordenen Schliefsungsdrahtes, von dem Rückschlage nur der Richtung nach unterschieden. Nähert man eine positiv elektrische Kugel dem Ende eines Drahtes, so fliefst während der ganzen Zeit der Annäherung ein Strom im Drahte in der Richtung von der Kugel ab. Dieser Strom ist gewöhnlich sehr schwach, nicht seiner Elektricitätsmenge wegen, die sehr grofs seyn kann, sondern der langen Zeit wegen, durch welche seine Bewegung dauert. Hebt man die Einwirkung der Kugel plötzlich auf, indem man sie entladet, so fliefst im Drahte ein Strom, der Rückschlag, in der Richtung auf die Kugel zu. Ein eben so starker Strom, nur in entgegengesetzter Richtung, mufs entstehen, wenn die Kugel dem Drahte mit grofser Geschwindigkeit genähert wird. Dieser Strom, durch den Schliefsungsbogen erzeugt, bringt die Erscheinung der Seitenentladung hervor. Da der Schliefsungsbogen in sehr kurzer Zeit elektrisch und wieder unelektrisch wird, so mufs einer jeden Seitenentladnng ein Rückschlag folgen, wenn dieser nicht verhindert wird. Derselbe hat auf die Gesetze der Seitenentladung aber keinen Einflufs, da durch Anlegung des Seitendrahtes an eine Condensatorplatte der Rückschlag verringert oder, wie wir unten sehen werden, gänzlich aufgehoben werden kann, ohne dafs die Regelmäfsigkeit der Seitenentladung gestört würde.

Die Elektricitätsbewegung im Stammdrahte, die den Hauptstrom bildet, hat keinen directen Antheil an der Bildung des Seitenstroms, wie schon Biot vermuthete. Es ist dafür in den obigen Versuchen der schlagende Beweis geliefert. Der Hauptstrom nämlich ist an jeder Stelle des

Schliefsungsbogens von gleicher Stärke und wird durch Veränderung von Stoff und Dimensionen der Schliefsung durchweg geändert. Wo dieser Strom wirkt, finden sich diese beiden Merkmale wieder. So wirkt, derselbe in die Ferne durch Induction und man findet den Nebenstrom, den ein bestimmter Theil des Schliefsungsdrahtes erzeugt, von gleicher Stärke, an welcher Stelle auch sich jener Theil befinden mag. Man findet ferner den Nebenstrom verstärkt oder geschwächt, wenn der Hauptstrom verstärkt oder geschwächt wird. Die Seitenentladung hingegen ist auf das Auffallendste verschieden nach der Stelle des Schliefsungsdrahtes, die sie erzeugt, und ist desto stärker, je näher man der innern Belegung der Batterie kommt. Ferner ändert sich die Seitenentladung zwar mit der Stärke des Hauptstromes, aber in äufserst geringem Verhältnisse und in entgegesetztem Sinne.

Aufser der Elektricität, die den Hauptstrom bildet, ist noch Elektricität auf dem Schliefsungsbogen in Bewegung, die nämlich, welche die innere Belegung der Batterie mehr hat, als die äufsere. Diese Elektricität erregt die Seitenentladung, und den directen Beweis dafür giebt die schon den frühern Beobachtern bekannte Thatsache, dafs die in dem Seitendrahte zurückgebliebene Elektricität stets mit der Elektricität im Innern der Batterie von derselben Art ist. Entladet man eine isolirte Batterie durch einen isolirten Schliefsungsbogen, so findet man den letztern mit dem Innern der Batterie gleichnamig elektrisch. Es ist der erwähnte Elektricitätsüberschufs, der bei der Entladung nicht ausgeglichen werden konnte und sich nach den Gesetzen der ruhenden Elektricität auf der Oberfläche des Schliefsungsbogens angeordnet hat. Die Erscheinungen der Seitenentladung zeigen, dafs diese oberflächliche Anordnung einen Augenblick nach dem Aufhören des Entladungsstromes auch auf dem nicht isolirten Schliefsungsbogen stattfindet. Alsdann nämlich mufs durch jeden Querschnitt des Schliefsungsbogens desto weniger von der überschüssigen Elektricität strömen, je mehr davon schon zur oberflächlichen

lichen Anordnung verwendet ist, je entfernter also dieser Querschnitt von dem Innern der Batterie liegt. Die Seitenentladung ist Folge der Influenz des nächsten Stückes des Stammdrahtes auf den Astdraht, sie ist desto stärker, je dichter die Elektricität in diesem Stücke ist. Ich nehme Influenz, nicht Mittheilung der Elektricität, auf dem Astdrahte an (was übrigens für die anderen Momente der Erklärung gleichgültig ist), weil wir später sehen werden, daſs die Seitenentladung ungehindert stattfindet, wenn auch der Ast gänzlich vom Stamme getrennt ist. Auſser von der Dichtigkeit im Stammdrahte hängt die Influenz auf den Ast und damit die Seitenentladung, wenn auch nur in sehr geringem Grade, von der Zeit ab, während welcher der Stamm elektrisch bleibt. Darauf deutet die Erfahrung, daſs an einer bestimmten Stelle des Stammes die Seitenentladung etwas gröſser wird, wenn man die Dauer des Entladungstromes vergröſsert. Der groſse Einfluſs aber der Verlängerung des Stammes auf die Seitenentladung wird hierdurch nicht erklärt und hängt wahrscheinlich ab von der eigenthümlichen Anordnung der Elektricität auf dem Stamme, die ich einer spätern Untersuchung überlasse.

Nach dem Vorhergehenden findet ein wesentlicher Unterschied zwischen der Seitenentladung und dem Nebenstrome statt, obgleich beide der Einwirkung von in Bewegung begriffener Elektricität ihr Entstehen verdanken. Der Nebenstrom entsteht durch gleichzeitige Einwirkung beider Elektricitätsarten (Induction), die Seitenentladung durch Einwirkung nur Einer Elektricitätsart (Influenz) [1]. Der

1) Ich sehe so eben, daſs Hr. Verdet im Dezemberheft der *Ann. de chimie* 1848 zu einem ähnlichen Schlusse gekommen ist. Er sagt nämlich nach Versuchen über den Nebenstrom p. 401. *La cause de ces phénomènes est sans doute une action particulière, resultant du mouvement de l'électricité et essentiellement distincte de l'influence que l'électricité libre de la batterie exerce sur les conducteurs voisins. D'ailleurs pour reconnaître la différence de ces deux ordres de faits, il suffit de remarquer que la direction de la décharge induite change en même temps que celle de la décharge*

Seitenstrom ist vorhanden, wenn der Seitendraht normal auf dem Stamme steht, der Nebenstrom aber nicht; die Richtung des Seitenstroms gegen die des Hauptstromes ist von der Lage des Seitendrahtes abhängig, er fliefst mit ihm in gleicher oder entgegengesetzter Richtung je nach der Neigung des Seitendrahtes nach der einen oder andern Seite. Die Richtung des Nebenstromes hingegen folgt stets der des Hauptstromes. Dafs die Stärke des Nebenstromes unmittelbar von der des Hauptstromes abhängt und proportional mit ihr zu und abnimmt, der Seitenstrom hingegen nur mittelbar und im entgegengesetzten Sinne, ist schon oben bemerkt.

III. Schlagweite der strömenden Elektricität.

Das Gesetz der Schlagweite einer ruhenden Elektricität ist seit lange bekannt und zuletzt durch meine eigenen Versuche an der Torsionswaage in aller Schärfe bestätigt worden [1]). Ein Körper, auf dessen Oberfläche die Elektricität im Gleichgewichte ist, hat an jedem Punkte eine Schlagweite, die unter sonst gleichen Umständen der elektrischen Dichtigkeit dieses Punktes einfach porportional ist. Verändert man die Dichtigkeit des Punktes auf irgend eine Weise, so wird die Schlagweite in gleichem Verhältnisse verändert; geschieht jene Aenderung durch verschiedene Elektrisirung, so giebt die Schlagweite das Maafs für die Elektricitätsmenge, die dem Körper zugetheilt worden ist. Welches Gesetz die Schlagweite befolgen würde, wenn der Körper von Elektricität durchströmt wird, und diese Elektricität, in dem Augenblicke, wo sie an seine Oberfläche tritt, entladen wird, war bisher gänzlich unbekannt; dasselbe geht aus den Versuchen mit der Seitenentladung klar hervor. Je mehr Elektricität im Stamme dem Astdrahte vorbeigeführt wird, desto mehr Elektricität mufs in

inductrice et ne dépend pas de la nature de l'électricité libre de la batterie.

1) Poggendorffs Ann. Bd 73, S. 379.

dem Aste durch Influenz erregt werden; die Kugel am Ende des Astes müfste daher, wenn die erregte Elektricität auf ihrer Oberfläche zur Ruhe käme, eine desto gröfsere Dichtigkeit und Schlagweite erhalten. Es bezeichne m das Verhältnifs der Elektricitätsmengen auf den Belegungen der Batterie und die Batterie sey mit der Menge q geladen, so führt der Hauptstrom die wirkende Elektricitätsmenge $q\,(1-m)$ an den Ast vorüber. Aber nicht von dieser Elektricitätsmenge, sondern von ihrer Dichtigkeit $\frac{q}{s}$, wo s die geladene Fläche der Batterie bedeutet, hängt die Schlagweite am Astdrahte ab. Wir haben hier den anderweitig begründeten Satz [1]) zu beachten, dafs die Entladung der Batterie aus einer grofsen Menge Partialentladungen besteht. Wenn die Elektricitätsmengen q und $2q$ mit gleicher Dichtigkeit durch den Schliefsungsbogen gehen, so wird der Bogen in ganz gleicher Weise beziehungsweise n mal und $2n$ mal elektrisch. Es wirkt in beiden Fällen gleich dichte Elektricität auf den Astdrath ein. Die Dichtigkeit der influencirenden Elektricität bringt eine porportionale Dichtigkeit der im Astdrahte influencirten hervor und dieser Draht wird also von Elektricität durchströmt, deren Dichtigkeit porportional der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie ist. Ich habe vor 11 Jahren die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Geschwindigkeit einer bewegten Elektricitätsmenge ihrer Dichtigkeit porportional sey [2]) und diese Vermuthung hat seitdem mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es wird hiernach der Astdraht von Elektricität durchströmt, deren Geschwindigkeit proportional der elektrischen Dichtigkeit in der Batterie ist, und wir können aus den Versuchen über die Schlagweite der Seitenentladung mit grofser Wahrscheinlichkeit folgern: *Die Schlagweite einer bewegten Elektricitätsmenge ist dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit proportional.*

Die Unabhängigkeit der Seitenentladung von der entladenen Elektricitätsmenge kann nicht in aller Strenge be-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 53, S. 14.
2) Ebend. Bd. 40. S. 341.

stehen, da eine doppelte Menge eine doppelte Entladungszeit hat, und die Seitenentladung mit der Zeit zunimmt, während welcher der Schliefsungsbogen elektrisch bleibt. Dieser Einflufs ist aber gewöhnlich so gering, dafs wir von ihm gänzlich absehen können. Als in den 3 ersten Versuchen der oben angeführten Versuchsreihe die Entladungszeit durch Veränderung des Schliefsungsbogens von 1 auf 620 gebracht wurde, nahm die Schlagweite der Seitenentladung im Verhältnisse 7 zu 10 zu. Eine Steigerung der Entladungszeit aber durch die Elektricitätsmenge wird in den ausführbaren Versuchen sehr weit unter der angegebenen und die Zunahme der Schlagweite daher unbemerkt bleiben. — Der gefundene Satz erklärt viele bisher auffallende Erscheinungen bei der Entladung der Batterie, wozu ich Folgendes als Beispiel anführe. Die Franklin'sche Batterie besteht aus einzelnen isolirten, in eine Reihe gestellten, Batterieen, von welchen die äufsere Belegung jeder Batterie mit der innern der nächst folgenden durch einen Draht verbunden ist; durch Ladung der ersten Batterie werden auch die übrigen geladen. Als Dove [1]) ein Luftthermometer in den Verbindungsdraht der ersten und zweiten Batterie eingeschaltet hatte, erhielt derselbe die Erwärmungen 1, 2, 3, 4, je nachdem 1 bis 4 Batterien zugleich entladen wurden. Ein Funkenmikrometer, an die Stelle des Thermometers gesetzt, zeigte unter denselben Bedingungen der Entladung die Schlagweiten 1, 4, 9, 16. Nach der hypothetischen Bedeutung, die ich meiner Wärmeformel gegeben habe, ist die Erwärmung eines Drahtes in einem constanten Schliefsungsbogen $W=\frac{aq^2}{z}$, wo z die Entladungszeit der Elektricitätsmenge q bedeutet [2]). Nach dem aufgestellten Satze ist die Schlagweite einer bewegten Elektricitätsmenge dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit proportional. Es mufs also in den beschriebenen Versuchen die Schlagweite proportional $\frac{1}{z^2}$ oder W^2 seyn, wie der Erfolg in der That gezeigt hat.

1) Poggendorff's Annal. Bd. 72, S. 409 und 414.

2) Ebend. Bd. 69. S. 427.

IV. Die Seitenentladung im verzweigten Schliefsungsdrahte und im Nebendrahte.

Bei allen bisher aufgeführten Versuchen ist der Seitendraht isolirt gewesen; es erfolgte aber weder eine Aenderung des Funkens noch der Schlagweite, als die Isolation aufgehoben, das Ende des Seitendrahtes auf die Zimmerdiele gelegt oder in eine Spiritusflamme gesteckt war. Als ich hingegen dieses Ende zur Erde vollkommen ableitete, war die Schlagweite geändert und der Funke, der früher lichtschwach und linienförmig war, erschien gleichsam körperlich und mit starkem Glanze. Der Grund hiervon war sogleich klar. Der Schliefsungsbogen und die äufsere Belegung der Batterie waren vollkommen (metallisch) zur Erde abgeleitet, wurde nun der Seitendraht gleichfalls vollkommen abgeleitet, so trat er mit in die Schliefsung ein, und es wurden die Schlagweiten in einem verzweigten Schliefsungsbogen beobachtet. Da diese Schlagweiten neuerdings wieder zur Sprache gebracht worden sind, ohne Erwähnung der bereits darüber vorliegenden Erfahrungen, so mögen diese hier angeführt werden. Priestley [1]) bog einen dünnen messingenen Draht von 1 yard Länge in die Form des grofsen Omega (Ω) und legte die Enden desselben an die Belegungen einer geladenen Flasche. Als die Oeffnung des Omega $\frac{1}{8}$ Zoll betrug, ging durch dieselbe bei der Entladung ein starker Funke über. Bei einem längeren und dünneren Eisendrahte konnte so ein Funke von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten werden. Mit 4 bis 5 yards eines $\frac{1}{10}$ Zoll dicken Eisendrahtes war der Funke $\frac{1}{2}$ Zoll lang und ebenso mit einem $3\frac{1}{2}$ yards langen Eisendrahte von $\frac{1}{5}$ Zoll Dicke. Als hingegen die Hälfte des letzten Drahtes angewandt wurde, konnte nur ein Funke von $\frac{1}{4}$ Zoll Länge erhalten werden, und als das Omega in der Mitte des letzten Drahtes gebildet wurde, so dafs die horizontalen Theile desselben sehr lang blieben, betrug die Länge des Funkens nur $\frac{1}{8}$ Zoll. Priestley überzeugte

1) Geschichte der Elektricität, deutsch 1772 S. 475.

sich durch einen eigenen Versuch, dafs überall nicht die ganze Ladung der Flasche, sondern nur ein kleiner Theil derselben den Weg durch die Luft genommen hatte.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs, wenn ein zweifacher Weg von einer Belegung einer Flasche zur andern führt, der Schliefsungsdraht sich also in Zweige spaltet, die Entladung durch beide Zweige geht, wenn auch der eine Zweig durch eine Luftschicht unterbrochen ist. Diese Unterbrechung darf aber eine gewisse Länge nicht überschreiten, die bei constantem Stamme und derselben Ladung der Flasche mit der Länge des nicht unterbrochenen Zweiges zunimmt. Diese Erfahrung widerspricht dem Gesetze der Theilung des Entladungstromes, nach welchem die durch jeden Zweig hindurchgehende Elektricitätsmenge dem Verzögerungswerthe dieses Zweiges umgekehrt proportional ist. Der Verzögerungswerth eines durchbrochenen Zweiges ist gegen den eines ganz metallischen unermefslich grofs, und es dürfte daher durch den durchbrochenen Zweig nur eine unendlich kleine Elektricitätsmenge gehen, wogegen man in der That eine in jeder Weise merkbare Menge die Luftschicht durchbrechen sieht. Die Seitenentladung löst diesen Widerspruch. In dem durchbrochenen Zweige sind alle Bedingungen zu einer Seitenentladung gegeben und es ist kein Zweifel gestattet, dafs dieselbe wirklich eintritt. Mit dem Uebergehen eines Funkens ist aber die Isolation der Luftschicht aufgehoben, ein Schlufs, der von Faraday [1]) und mir [2]) aus ganz verschiedenartigen Versuchen gezogen worden ist. Dasselbe findet selbst für den Voltaischen Strom statt, der nach Herschels Versuch [3]) durch eine Luftschicht übergeht, nachdem die Entladung einer Leidner Flasche dieselbe durchbrochen hat. Der Funke des getheilten Entladungstromes kann in unserm Falle durch die Luftschicht des Zweiges erst dann übergehen, nachdem der

1) *Experimental researches, alin.* 1418.

2) Poggend. Ann. Bd. 53, S. 15.

3) Ebend. Bd. 49, S. 122. *Sturgeon annals of electr. III. p.* 507.

Funke der Seitenentladung dieselbe leitend gemacht hat. Die folgenden Versuche bestätigen diefs vollkommen.

Die beiden isolirten Gestelle des Schliefsungsbogens wurden durch einen 48 Zoll langen $\frac{7}{24}$ Lin. dicken Messingdraht mit einander verbunden; dicht am ersten Gestelle war der Ast angelegt, 7 Zoll lang $\frac{1}{6}$ Lin. dick, der Seitendraht gleichfalls von Kupfer 160,6 Zoll lang $\frac{3}{8}$ Lin. dick. Das Ende des Seitendrahts blieb in der ersten Versuchsreihe isolirt, in der zweiten wurde es am Stamme bei dem zweiten Gestelle befestigt, so dafs nun Ast und Seitendraht zusammen einen durchbrochenen Zweig bildeten (s. Taf. II. Fig. 2.). Die Batterie bestand aus 3 Flaschen. Es wurden folgende Elektricitätsmengen bei verschiedenen Schlagweiten im Zweige beobachtet.

Der Seitendraht isolirt.

Schlagweite x.	Elektricitätsmenge q. beobach.	berechn.	$(q = b\sqrt{x})$ Constante b.
0,1 Lin.	8	7	
0,4	14	14	
0,7	19	18,6	22,2.

Ast und Seitendraht als Zweig.

Schlagweite x.	beobach.	berechn.	Constante b.
0,1	10	8,6	
0,2	11,5	12,1	
0,4	17	17,1	
0,6	21,5	21,0	
0,7	23,5	22,6	27,1.

Ast 54 Zoll lang, vorige Anordnung.

Schlagweite x.	beobach.	berechn.	Constante b.
0,1	12	11,4	
0,2	17	16,2	
0,4	22	22,9	
0,7	29	30,4	36,3.

In der ersten Reihe findet die reine Seitenentladung mit sehr geringer Elektricitätsmenge statt, während in der zweiten und dritten Reihe ein Theil des Hauptstromes durch

die Unterbrechung im Zweige übergegangen ist. Gehörten die beobachteten Schlagweiten diesem Hauptstrome an, so mufsten sie nothwendig gröfser seyn, als die der ersten Reihe, da die Dichtigkeit im Hauptstrom jedenfalls gröfser ist, als in dem von ihm durch Influenz erregten Seitenstrome. Das sind sie aber nicht, wie die Tabelle zeigt und sich noch auffallender herausstellt, wenn wir für die constante Elektricitätsmenge 18,6 die Schlagweiten berechnen.

	erste	zweite	dritte Reihe.
Schlagweite	0,7 Lin.	0,47	0,34.

(In der dritten Reihe ist der Einflufs des längern Astes berücksichtigt und die Constante danach reducirt). Die Schlagweiten der Zweigströme sind also nicht nur nicht gröfser als die der Seitenentladung, sondern sogar bedeutend kleiner, und wir können um so bündiger schliefsen, dafs die Schlagweiten nicht unmittelbar von den Zweigströmen herrühren, sondern durch die Seitenentladung vermittelt sind.

Das quadratische Gesetz der Schlagweite in dem Zweigdrahte findet, je nach der Beschaffenheit der Zweige, in gröfserer oder geringerer Schärfe statt und stellt sich keinesweges allgemein so klar dar wie oben, oder in allen Versuchen mit der Seitenentladung. Bei mehrfacher Abänderung des vollen Zweiges fand ich bedeutende Abweichungen von diesem Gesetze, aber immer nur in der Weise, dafs die Schlagweiten schneller zunahmen als nach dem Quadrate der Dichtigkeit erwartet wurde. Annäherungen an die Proportionalität mit der einfachen Dichtigkeit sind nicht vorgekommen [1]). Eine der stärksten Abweichungen von dem Gesetze zeigte sich in der folgenden Versuchsreihe, wo der volle Zweig aus einem Neusilberdraht von 32 Zoll Länge $\frac{1}{24}$ Lin. Dicke bestand, während der durch

1) Knochenhauer hat in einer Menge vielfach abgeänderter Versuche die Schlagweiten im verzweigten Schliefsungsbogen durchweg proportional der einfachen elektrischen Dichtigkeit in der Batterie gefunden (Pogg. Annal. Bd. 67. S. 477 fgl.). Die Dichtigkeit ist höchstens im Verhältnisse 10 zu 14 verändert worden und scheint überall von grofser absoluter Stärke gewesen zu seyn.

das Funkenmikrometer unterbrochene aus dem 7 Zoll langen Aste und 160,6 Zoll langen Seitendrahte, wie früher, gebildet wurde.

Schlagweite x.	Elektricitätsmenge q.	$\frac{q}{\sqrt{x}}$.
0,1	12	38,0
0,2	15	33,5
0,4	17	26,9
0,7	19	22,7.

Die Gröfse $\frac{q}{\sqrt{x}}$, die bei den frühern Versuchen constant war, nimmt hier mit steigender Dichtigkeit bedeutend ab. Diese Abweichungen von der Regel der Schlagweiten können nicht auffallen, da ich bei Untersuchung der Erwärmung in vollen Zweigen, wenn das Leitungsvermögen beider Zweige sehr verschieden war, nicht geringere Abweichungen von dem Gesetze der Erwärmungen nachgewiesen habe [1]). Ich habe damals wahrscheinlich gemacht, dafs diese Störungen von Nebenströmen herrühren, die in jedem der beiden Zweige erregt werden und durch den andern Zweig abfliefsen. Hierdurch findet auch die auffallende Verminderung der Schlagweite durch Zurückführung des Seitendrahtes zum Stamme ihre Erklärung. Jeder Nebenstrom ist nämlich, wie wir sogleich sehen werden, von zwei Seitenströmen begleitet, die auf einander zu fliefsen. Wenn demnach in den Versuchen S. 487 bei isolirtem Seitendrahte die Kugel des Astes elektrisch wurde, die des Seitendrahtes unelektrisch blieb, so wurden bei der Zweigentladung beide Kugeln gleichartig elektrisch. Dafs im letzten Falle die Schlagweite für dieselbe Ladung der Batterie kleiner seyn mufs, als im ersten, ist eine nothwendige Folge bekannter Erfahrungen.

Wenn dem Hauptschliefsungsdrahte der Batterie ein Nebendraht parallel ausgespannt wird und man die Enden des letztern zum Funkenmikrometer führt, so überzeugt man sich leicht, dafs an diesen Enden zwei Seitenströme

1) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 501.

entstehen, die am Mikrometer mit entgegengesetzter Richtung ankommen (s. Taf. II. Fig. 3.). An demjenigen Ende des Nebendrahtes, das dem Innern der Batterie zunächst liegt, wird der stärkere Seitenstrom erregt, der die Seitenentladung bestimmt, die auf die oben angegebene Weise die Entladung des Nebenstromes möglich macht. Der beobachtete Funke ist daher dem Nebenstrome entsprechend und bei grofsen Inductionsspiralen selbst für geringe Ladungen der Batterie voll und glänzend. Das quadratische Gesetz der Schlagweite läfst sich leicht aufzeigen. Es wurde eine ebene Spirale, aus 53 Fufs eines $\frac{2}{3}$ Lin. dicken Kupferdrahtes bestehend, mittelst zweier dicken Kupferdrähte zwischen den Gestellen des Schliefsungsbogens eingeschaltet. Derselben gegenüber stand die gleiche Nebenspirale, deren Enden durch $\frac{1}{6}$ Linie dicke Kupferdrähte mit dem 4 Fufs davon entfernten Funkenmikrometer verbunden waren. Es wurden 3 Flaschen gebraucht und folgende Elektricitätsmengen für geänderte Schlagweiten beobachtet. Die Beobachtung ist zweimal, bei zunehmender und abnehmender Schlagweite angestellt.

Entfernung der Spiralen 3 Linien.

Schlagweite x.	Elektricitätsmenge q.		Mittel.	Berechnet.	($q = b\sqrt{x}$) Constante b.
0,1 Lin.	5,5	5	5,3	5,4	
0,2	8	8	8	7,7	
0,4	10,5	11	10,8	10,8	
0,8	15	15	15	15,3	
1,6	21,5	22	21,8	21,6	17,1

Entfernung der Spiralen 9 Linien.

Schlagweite x.	Elektricitätsmenge q.		Mittel.	Berechnet.	Constante b.
0,1	7	7	7	6,8	
0,2	9,5	10	9,5	9,6	
0,4	14	13,5	13,8	13,5	
0,8	18	18	18	19,1	
1,6	26	27	26,5	27,1	21,4

Dafs bei constanter Schlagweite die Dichtigkeit der Ladung constant war, zeigten die folgenden Versuche mit geänderter Flaschenzahl und der Schlagweite 0,2 Linien.

Flaschenzahl	2	3	4	5	6	7
Elektricitätsmenge	5	8	11	13	16,5	19
Dichtigkeit	2,5	2,6	2,7	2,6	2,7	2,7

Es ist hier das Gesetz der einfachen Seitenentladung beobachtet worden; dafs die Schlagweiten in der That der Seitentladung und nicht dem Nebenstrome zugehören, läfst sich leicht darthun, indem man einen schlechtleitenden Draht in die Hauptschliefsung bringt. Die Dauer des Nebenstromes wird durch diese Einschaltung verlängert, die Seitenentladung aber nach den obigen Versuchen nicht verringert. Gehört die beobachtete Schlagweite dem Nebenstrome an, so mufs sie verringert werden, weil nun die Elektricität mit geringerer Geschwindigkeit an die Kugeln des Mikrometers tritt. Der Versuch zeigte keine solche Verringerung und gab also den Beweis, dafs die Schlagweiten der Seitenentladung zugehören, in deren Folge der Nebenstrom überzugehen im Stande ist. Da mir diese Versuche von besonderem Interesse zu seyn schienen, so bestimmte ich zum Ueberflusse die Verzögerung des Nebenstromes durch die Einschaltung im Hauptdrahte und theile die Beobachtungen zum Schlusse ausführlich mit.

Die Hauptspirale wurde so in dem Schliefsungsbogen angebracht, dafs vor oder hinter derselben ein Draht eingeschaltet werden konnte; die Lage dieses Drahtes zeigte keinen Einflufs auf die folgenden Versuche. Die Nebenspirale wurde zuerst vollkommen geschlossen, mit Einschaltung eines elektrischen Thermometers, in dessen Kugel sich ein Platindraht, 98,6 Lin. lang, rad. 0,018, befand. Je nachdem ein Messing- oder Neusilberdraht in die Hauptschliefsung genommen wurde, gab das Thermometer die folgenden Erwärmungen an.

Einschaltung:	Messingdraht.			Neusilberdraht.	
Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Erwärmung.		Erwärmung.	
s.	q.	beob. θ.	berech.	beob. θ.	berechn.
3	12	21,4	21,1	8,5	8,5
	14	28,2	28,7	11,0	11,5
	16	37,8	37,5	15,2	15,1

Für den ersten Nebenstrom hat man $\theta = 0,44 \frac{q^2}{s}$ für den zweiten $\theta = 0,17 \frac{q^2}{s}$; bei gleicher Ladung der Batterie wurden also bei Einschaltung von Messing oder Neusilber im Hauptdrahte, Nebenströme erregt, deren Entladungszeiten sich wie 17 zu 44 verhielten. Die Nebenschliefsung wurde nun durch das Funkenmikrometer unterbrochen und zu verschiedenen Schlagweiten die Elektricitätsmenge gesucht. Beiläufig wurde auch die Erwärmung im Thermometer beobachtet.

Einschaltung:	Messingdraht.		Neusilberdraht.	
Schlagweite.	Elektricitätsmenge	Erwärm.	Elektricitätsmenge.	Erwärm.
0,2 Lin.	5	4,8		
0,4	7	9	9	5,8
0,8	11	20,1	11	7,2
1,6	13,5	28	14	12,5

Man sieht hier bei denselben Schlagweiten bewegter Elektricitätsmengen sehr verschiedene Erwärmungen, woraus folgt, dafs die Schlagweiten nicht dem Strome zugehören, der die Erwärmung hervorbringt.

Es ist beiläufig auf den Unterschied aufmerksam zu machen, der zwischen den Erwärmungen im Nebenstrome bei voller und durchbrochener Schliefsung stattfindet. Die letzteren zeigen nicht die strenge Gesetzmäfsigkeit der ersten. Diefs kann bei dem zusammengesetzten Mechanismus der Entladung des Nebenstroms durch die Unterbrechung hindurch nicht auffallen, und wirklich zeigten die Kugeln des Mikrometers durch unregelmäfsige Flecke, dafs in den verschiedenen Versuchen die Funken nicht an derselben Stelle der Kugeln übergegangen waren. So giebt auch eine

Wiederholung eines Versuches Unterschiede der Erwärmungen, wie sie bei voller Schliefsung niemals vorkommen. Aber fast durchgängig wurden die Erwärmungen bei der Unterbrechung im Nebendrahte gröfser gefunden, als ohne dieselbe. Diefs ist besonders auffallend bei den folgenden Versuchen mit verschiedener Flaschenzahl und der constanten Schlagweite 0,4 Lin. Im Hauptschliefsungsdrahte befand sich der oben angewandte Messingdraht.

Flaschenzahl. s.	Elektricitäts-menge q.	Erwärmung im Nebenstrom θ.	$\frac{\theta s}{q^2}$
2	6	9,2	0,51
3	9	14	0,52
4	12	17,2	0,48
5	15	20,3	0,45
6	17	28,7	0,60
7	19	26,7	0,52

Wir finden für $\frac{\theta s}{q^2}$ durchgängig gröfsere Zahlen als 0,44, welcher Werth oben für den geschlossenen Nebenstrom gefunden worden ist. In meiner ersten Untersuchung über den Nebenstrom [1]) ist in drei Versuchen, wo eine Unterbrechung im Nebendrahte von 0,1 Linien angebracht war, die tief unter der Schlagweite lag, eine Verminderung der Erwärmung durch die Unterbrechung gefunden worden. Dieser entgegengesetzte Erfolg ist ganz den Versuchen entsprechend, die ich über die Erwärmung im Hauptdrahte bei Unterbrechungen verschiedener Länge angestellt habe [2]), und findet in der dort gegebenen Betrachtung eine genügende Erklärung.

1) Pogg. Ann. Bd. 47, S. 67.

2) Ebend. Bd. 43, S. 78.

II. *Ueber den Einfluſs der Geschwindigkeit des Drehens auf den durch magneto-elektrische Maschinen erzeugten Inductionsstrom; von E. Lenz.*

(*Bullet. de la Classe phys. math. de l'acad. de St. Pétersbourgh T. VII. pag.* 257.

Erste Abhandlung.

Bisher besitzen wir keine vollständige Untersuchung über den Einfluſs, welchen die Geschwindigkeit des Drehens magneto-elektrischer Maschinen auf den durch sie erregten Strom ausübt. Die meisten Beobachter, welche mit solchen Maschinen arbeiteten, begnügten sich damit, eine gleichförmige Drehung anzuwenden, da solches zu dem Zwecke der von ihnen beabsichtigten Untersuchungen hinlänglich schien: nur in dem Aufsatze von Weber, welcher sich in Poggendorff's Annalen, Bd. 61, unter dem Titel „das Maaſs der Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen" findet, behandelt ein Abschnitt (Seite 434) die Abhängigkeit der Stromstärke von der Schnelligkeit des Wechsels der erregten Magnetismen. Weber zeigt in diesem Abschnitt durch Versuch bei 3 verschiedenen Geschwindigkeiten des Wechsels oder des Drehens, daſs der erregte Strom mit der Schnelligkeit des Wechsels wachse, allein in geringerem Verhältniſs, welches er durch die empirische Formel

$$g = \frac{an}{1 + bn + cn^2}$$

auszudrücken sucht, in welcher g die Stärke des erregten Stromes, n die Anzahl der Wechsel des Stromes in der Secunde, a, b, c aber 3 aus den Versuchen zu bestimmende Coëfficienten ausdrücken. Wenn man dieser empirischen Formel eine Ausdehnung über die Gränzen von n hinaus gestatten würde, bis zu welchen die Versuche zur Bestim-

mung von a, b, c reichten, so würde aus ihr folgen, dafs bei einer gewissen Anzahl von Wechseln in der Secunde, welche durch $\sqrt{\frac{1}{ac}}$ ausgedrückt wird, die Stromstärke ihr Maximum erreichen müfste und von da an, bei noch vergröfserter Geschwindigkeit des Drehens, wieder abnehmen würde. Hierauf macht Weber aufmerksam, allein die Einrichtung seines Apparats liefs eine solche Steigerung der Drehungsgeschwindigkeit nicht zu, auch lag diese Untersuchung nicht im Zwecke seiner damaligen Forschungen.

Als Ursache des Umstandes, dafs die Stromstärke nicht der Geschwindigkeit des Drehens proportional ist, führt Weber die Coërcitivkraft des Eisens an, die dasselbe verhindert den durch Induction in ihm erregten Magnetismus sogleich in ganzer Stärke anzunehmen.

Auch ich ging von dieser, so natürlich sich darbietenden, Hypothese aus, und als ich eine hier in Petersburg vom Mechaniker Albrecht, nach der Störer'schen Construction, angefertigte Maschine erhielt, beschlofs ich die Sache noch näher zu untersuchen, indem ich dabei zunächst hoffte, eine tiefere Einsicht in die Schnelligkeit, mit welcher das Eisen den Magnetismus annimmt, zu erlangen.

Die Maschine besteht aus 3 Hufeisenmagneten, die, mit ihren Polen nach oben, senkrecht gestellt sind, so dafs die 6 Polflächen sich in einer horizontalen Ebene befinden, und eine solche gegenseitige Stellung einnehmen, dafs die geraden Linien, welche die Mitte von je 2 neben einander befindlichen Polen verbinden, ein regelmäfsiges Sechseck bilden. Die Dimensionen sind die von Störer (Pogg. Annalen Bd. 61, S. 426) angegebenen. Die auf 6 Eisencylindern gleichmäfsig vertheilten Inductionsspiralen können durchs Drehen der, die Verbindung bewerkstelligenden, Scheibe auf 4 verschiedene Weisen unter einander verbunden werden, nämlich:

1) alle Spiralen neben einander zu einer sechsfachen Parallelkette (Verbind. 1.).
2) je 3 nebeneinander und 2 hinter einander (Verbind. 2).

3) je 2 neben einander und 3 hinter einander (Verbindung 3.).

4) alle 6 hinter einander, wo also der Draht ein fortlaufendes Ganze bildet (Verbind. 6.).

Um die Geschwindigkeit des Drehens oder die Zahl der vollen Umdrehungen des Eisenringes, an welchem die inducirten Cylinder befestigt sind, in einer gegebenen Zeit zu messen, brachte ich am obern Ende der Axe, über dem Commutator, einen Zähler an; ich liefs nämlich die Axe durch einen Messingcylinder verlängern, in welchem ein Schraubengewinde eingeschnitten war. An dieses Gewinde konnten 2 auf derselben Axe sitzende Zahnräder (das eine von 100, das andere von 101 Zähnen) angeschoben und mit ihm zum Eingreifen gebracht werden. Jedes der Räder führte beim Drehen seinen Zeiger herum, so dafs der Zeiger des einen Rades mit jedem Grade eine Umdrehung der Axe mafs, die Veränderung des Abstandes beider Zeiger aber die Zahl der ganzen Umdrehungen des ersten Rades zählte. Auf diese Weise wurde die Zahl der Umdrehungen der Axe der magneto-elektrischen Maschine unmittelbar von ihr selbst und unabhängig von dem etwanigen Gleiten der Darmsaite gemessen, die in Form eines Seils ohne Ende die Axe mit der Drehscheibe verband. Um dabei eine möglichst gleichmäfsige Geschwindigkeit des Drehens zu erreichen, bediente ich mich der Taktschläge eines Metronoms, deren Dauer ich beliebig modificiren konnte; mein Gehülfe bemühte sich die Drehung so zu bewerkstelligen, dafs immer eine Umdrehung auf einen Schlag des Metronoms kam, worin er bald die gehörige Uebung erlangte. Nur bei sehr langsamer Drehung wurden 2, ja zuweilen 4 Schläge des Metronoms auf eine Umdrehung genommen, was übrigens auch nicht viel schwieriger zu erreichen war. Da die Maschine 6 Magnetpole hatte, so entspricht jede Umdrehung 6 Stromwechseln.

Ich stellte meine ersten Versuche an, indem ich die Enden der inducirten Spirale mit einem Voltameter verband und den Strom durch die erhaltene Gasmenge mafs. Das

Vol-

Voltameter hatte blanke Elektroden und zeigte die von Hrn. Jacobi nachgewiesene Absorption der Gase, welche bei geschwärzten Elektroden so bedeutend ist, in so unbedeutendem Grade, dafs sie nach Stunden kaum merklich war, also für die Dauer der gegenwärtigen Versuche (d. h. 2 oder 3 Minuten) durchaus für 0 angenommen werden kann. Der Commutator der Maschine hatte hierbei eine solche Stellung, dafs bei der Ruhelage der inducirten Cylinder (d. h. wenn solche sich in der stärksten Anziehungslage der Magnete von selbst einstellten) der Strom unterbrochen und dann umgekehrt wurde, so dafs er also, nach der bisherigen Annahme, durch das Voltameter immer in derselben Richtung hindurch ging. Wir werden später sehen, dafs diese Ansicht modificirt werden mufs. Die Beobachtung geschah auf folgende Art: der Gehülfe suchte die gewünschte Umdrehungsgeschwindigkeit zu erreichen, während die Inductionskette noch ungeschlossen war; nachdem mich ein Signal von ihm davon benachrichtigt hatte, dafs es ihm gelungen war, verband ich die Enden der Inductionsspirale mit dem Voltameter bei einem bestimmten Schlage des Chronometers und er las in demselben Augenblick den Stand des Zählers ab; es wurde in demselben Tempo fortgedreht bis genau eine Minute verflossen war und mit dem letzten Schlage des Chronometers die Verbindung aufgehoben, während der Gehülfe in demselben Augenblicke den Zähler aus dem Eingriffe der Schraube fortrückte; der Stand desselben, mit dem im Anfang beobachteten verglichen, gab die Anzahl der Umdrehungen in der Minute. Die nachfolgende Tabelle enthält die gewonnenen Resultate; die dort angegebenen Gasvolumina einer und derselben Reihe sind auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reducirt, die Volumina verschiedener Reihen aber nicht, da es mir nicht darauf ankam, die absoluten Volumina zu vergleichen. Jede Zahl der nachfolgenden Tabelle ist das Mittel aus 3 oder 4 Beobachtungen.

Verbindung 1.		Verbindung 2.		Verbindung 3.		Verbindung 6.	
Umdreh. in 1 Min.	Gasvol. in Cubikz. engl.	Umdreh. in 1 Min.	Gasvol in Cubikz. engl.	Umdreh. in 1 Min.	Gasvol. in Cubikz. engl.	Umdreh. in 1 Min.	Gasvol. in Cubikz. engl.
46,2	0	18,4	0,00	19,6	0	21,7	0,025
58,4	0	27,1	0,00	31,4	0,0001	32,4	0,050
85,8	0,0001	35,5	0,0001	44,0	0,055	43,7	0,086
92,9	0,0006	40,8	0,003	56,0	0,091	55,6	0,105
126,3	0,039	42,7	0,004	77,3	0,186	67,4	0,131
154,0	0,067	58,4	0,040	84,3	0,211	115,0	0,255
184,7	0,176	75,5	0,096	123,4	0,328	137,8	0,270
213,1	0,175	82,6	0,115	155,2	0,377	157,6	0,274
233,1	0,236	100,8	0,175	174,8	0,399	211,8	0,270
244,6	0,316	123,6	0,255	200,4	0,394	245,5	0,252
255,2	0,306	145,6	0,349	226,2	0,392	290,2	0,240
284,3	0,393	173,6	0,462	250,4	0,389	329,6	0,230
313,1	0,466	219,8	0,544	284,8	0,366	396,9	0,194
322,5	0,621	239,9	0,581	312,6	0,335	423,9	0,186
422,0	0,746	247,9	0,597	422,7	0,282		
427,0	0,748	284,2	0,637	473,2	0,261		
458,0	0,807	297,5	0,639	606,8	0,255		
502,5	0,890	329,6	0,656	629,3	0,243		
555,0	0,967	380,0	0,664	691,2	0,240		
585,8	0,984	419,0	0,653				
655,2	1,011	455,6	0,631				

Betrachten wir nun zuerst jede dieser Beobachtungsreihen für sich, wo die Volumina bei ein und demselben Druck und bei derselben Temperatur gemessen und also den Quantitäten der durchgegangenen Elektricitätsmengen unmittelbar proportional sind, so finden wir in jeder von ihnen das von Weber gefundene Resultat bestätigt, in sofern die Gasvolumina keineswegs den Geschwindigkeiten proportional wuchsen, sondern bedeutend langsamer. Wir könnten also hier die Weber'sche Formel anwenden und die Schwächung des Stroms, wie es bisher geschah, der Coërcitivkraft des Eisens zuschreiben, allein die Vergleichung der bei den 4 Verbindungsarten erhaltenen Resultate, also der 4 Reihen unserer Tabelle unter einander, zeigt sogleich, dafs diese Erklärung keineswegs ausreiche.

Wir finden nämlich, dafs bei der Verbindung 1 der Strom immer noch zunimmt, obgleich die Geschwindigkeit bis auf 655,2 Umdrehungen in der Minute gesteigert ward,

dafs bei der Verbindung 2 aber bereits bei 380 Umdrehungen ein Maximum des Stroms eintritt, von wo an er bei gesteigerter Geschwindigkeit wieder abnimmt; dafs dieses Maximum bei der Verbindung 3 schon früher eintritt, nämlich bei 175 Umdrehungen in der Minute und bei Verbindung 6 endlich schon bei 158 Umdrehungen in der Minute. Bei allen 4 Verbindungsarten ist aber die Einwirkung der Magnete auf die Eisencylinder genau dieselbe, wenn also die nicht augenblicklich erfolgende Erregung des Magnetismus im Eisen die Ursache der Schwächung des Stroms wäre, so müfste sie sich bei allen 4 Verbindungsarten als gleichmäfsig wirkend erweisen, d. h. es müfste bei allen das Maximum des Stroms bei derselben Geschwindigkeit des Drehens eintreten, wenn auch der absolute Werth des Stroms bei jeder Verbindungsart ein anderer seyn wird, wegen Verschiedenheit der elektromotorischen Kraft und des Leitungswiderstandes der Kette in den verschiedenen Fällen.

Es stellte sich also aus diesen Versuchen die Nothwendigkeit heraus den Grund der Erscheinung noch in etwas Anderem zu suchen und dieses Andere durch fernere Versuche zu ermitteln. Bei den Versuchen mit dem Voltameter tritt aufser der elektromotorischen Kraft der magneto-elektrischen Maschine eine andere ihr ähnliche, nur in entgegengesetzter Richtung wirkende, Kraft auf, die sogenannte Polarisation der Platinelektroden, die von 0 beginnend mit der Kraft des Stroms wächst, bis sie endlich ein gewisses Maximum erreicht, bei welchem sie sich mit mehr oder minderer Beharrlichkeit erhält; wenn man nun die Geschwindigkeit der Umdrehungen allmälig wachsen läfst, so dafs also auch der Strom allmälig zunimmt, so tritt die Polarisation ebenfalls mit veränderlichem Werthe ins Spiel und die Resultate müssen dadurch complicirter werden. Diese Betrachtungen veranlafsten mich eine neue Versuchsreihe zu beginnen, in welcher die Polarisation ganz ausgeschlossen wurde; ich liefs nämlich die Ströme durch einen Multiplicator gehen, dessen Nadel durch einen an

derselben fixirten Platinflügel, der sich in einem Oelgefäfse drehte, weniger mobil gemacht war, während die Einstellung doch mit völliger Schärfe geschah. Wenn die durch den Commutator immer nach einer Richtung gewendeten Inductionsströme auf einen solchen Multiplicator einwirken, so ist die Ablenkung der Nadel, trotz der Discontinuität der Ströme, dennoch eine constante; die Nadel steht entweder ganz still, oder schwankt nur innerhalb eines Grades hin und her, so dafs es auch hier nicht schwer hält den mittleren Stand derselben aus den beobachteten Extremen herzuleiten.

Der hierbei zuerst angewandte Multiplicator war nicht mein Nervander'scher, den ich im *Bullet. sc. phys.-math. T. I. p.* 209 beschrieben habe [1]), sondern ein späterer nach der Schweigger'schen Art construirter; er hat keine astatische Nadel, aber die eine Nadel ist von einer sehr vielwindigen, dünndrähtigen Silberspirale umgeben, die ganz und gar frei von allem Magnetismus ist. Das Instrument besitzt alle Vorrichtungen um es genau berichtigen zu können, indem der Rahmen mit den Drahtwindungen in jedes Azimut vermittelst einer Mikrometervorrichtung genau eingestellt und die Nadel genau centrirt werden konnte. Ich habe die Angaben des Instruments durch eine empirische Berichtigung, vermittelst mehrfach beobachteter ausführlicher Beobachtungsreihen, auf ein genaues Maafs reducirt und zu dem Zweck eine Correctionstabelle entworfen, die sich bis auf Ablenkungen von 60° erstreckt; auch habe ich die Richtigkeit dieser Tabelle mehrfach geprüft, allein da die im Folgenden anzuführenden Versuche und die aus ihnen hergeleiteten Folgerungen der Art sind, dafs sie wahr bleiben, wenn auch die Correctionen nicht völlig genau sind, so glaube ich, dafs es hier nicht der Ort ist, hierauf ausführlicher einzugehen und die Versuche, auf welchen die Berichtigung des Multiplicators gegeben wurde, ausführlich anzuführen; ich erwähne nur nochmals, dafs die in dem folgenden angegebenen Stromstärken nach der Tabelle cor-

1) S. Ann. Bd. 59. S. 203. (P.)

rigirt und also als genau anzusehen sind. Ich werde diesen Multiplicator den Schweigger'schen nennen und mit (*S*) bezeichnen, während der Nervander'sche durch (*N*) angedeutet werden soll. Der Multiplicator (*S*) ist von (*N*) durch seine bei weitem gröfsere Empfindlichkeit unterschieden; vermittelst einer mühevollen Untersuchung, die aber hier auseinanderzusetzen von keinem Nutzen seyn würde, hatte ich ermittelt, dafs der Multiplicator (*S*) 450 mal empfindlicher als (*N*) ist, d. h. dafs ein Strom, der (*N*) um 1° ablenkt, 450 mal geschwächt werden müfste, wenn er an (S) ebenfalls 1° Ablenkung geben sollte. Ich nehme indessen für (*S*) den Strom als Einheit an, welcher die Nadel um 1° ablenkte; die Einstellung der Nadel konnte bis auf 2 Minuten beobachtet werden.

Ehe ich aber an die beabsichtigten Beobachtungen ging, mufste ich, um eine genaue Einsicht in alle Umstände zu erlangen, welche auf die durch die Stöhrer'sche Maschine erregten Inductionsströme von Einflufs sind, die Widerstände der Inductionsspiralen dieser Maschine für alle 4 Verbindungsarten bestimmen. Dieses geschah auf die gewöhnliche Weise, indem ich einen constanten galvanischen Strom durch die Inductionsspiralen hindurch liefs, denselben am Multiplicator (*N*) mafs, und dann statt der Spiralen meinen Agometer substituirte; auf diese Weise erhielt ich folgende Widerstände, bei denen der constante Widerstand des für alle Verbindungsarten gebrauchten Verbindungsdrahts schon mit eingerechnet ist:

Widerst. d. Inductionsspir. f. Verbind.	1	..	1,15	Agometerwind.
- - -	2	..	3,47	-
- - -	3	..	7,23	-
- - -	6	.	29,11	-

Als ich die Stöhrer'sche Maschine mit dem Multiplicator (*S*) in Verbindung setzte, so ergab sich sogleich, dafs die durch sie erregten Ströme viel zu stark waren; die Nadel wurde sogleich bis auf 90° fortgeschleudert. Ich mufste also durch Vergröfserung des Widerstandes die Ablenkungen innerhalb der Gränzen der Ablenkungen zwischen 0

und 60° zu bringen suchen. Um dieses auf eine Weise zu erreichen, welche mir gestattete die Gröfse des eingeschalteten Widerstandes genau zu kennen, construirte ich mir den folgenden Apparat: auf 8 Marmorcylindern von 3" Durchmesser wurde ein feines Schraubengewinde geschnitten und in dasselbe ein Neusilberdraht spiralförmig aufgewunden; da der Widerstand jeder dieser 8 Spiralen viel zu grofs war, um mit dem Agometer verglichen werden zu können, so wurde derselbe theilweise bestimmt, indem ein Tasterapparat an 2 Stellen der Spirale angedrückt und auf diese Weise eine beliebige Anzahl von Windungen in die galvanische Kette eingeschaltet wurde. Eine auf diese Weise von einem Ende der Spirale bis zum andern fortschreitende Messung gab, nach Summirung der einzelnen Widerstände, den Widerstand jeder der 8 Spiralen und deren Summe wiederum den Widerstand des ganzen Widerstand-Systems. Dieses System war in einen Kasten eingelassen, aus dem nur die Enden der Spiralen hervorragten, so dafs eine beliebige Anzahl derselben verbunden werden konnte und dafs ich, mit Hinzufügung einer 9ten ähnlichen Spirale, alle Widerstände zwischen den Gränzen 0 und 4800 Agometerwindungen zusammensetzen und messen konnte.

Es ergab sich nun, dafs wenn ich den Strom mittelst der magneto-elektrischen Maschine auf den Multiplicator (S) einwirken lassen wollte, ich aufser dem Widerstand der Maschine selbst und den Widerstand des Multiplicators = 7,13, noch einen Widerstand von 6746,14 einschalten mufste, um Ablenkungen zwischen 0 und 60° zu erlangen; dieses giebt im Ganzen einen Widerstand = 6753,27 aufser dem Widerstand der Inductionsrollen. Gegen diesen grofsen Widerstand kann der Widerstand der Inductionsrollen, der selbst bei der Verbindung 6 nach dem Obigen nur 29,11 beträgt, vernachlässigt werden und man kann also annehmen, dafs hier bei allen 4 Verbindungsarten der Widerstand der Ketten immer derselbe ist, d. h. man kann annehmen, dafs die *Stromstärken den elektromo-*

torischen Kräften unmittelbar proportional sind. Der Multiplicator (S) dient also auf ähnliche Weise wie der von Fechner gebrauchte Multiplicator von sehr viel Windungen, nur mit dem Unterschiede, daſs hier der gröſste Theil des Widerstandes nicht, wie bei Fechner, dem Multiplicatordraht selbst angehört, sondern dem eingeschaltenen Widerstandsysteme.

Die Versuche mit dem Multiplicator wurden ganz in der Art angestellt, wie bei der Wasserzersetzung, die Anzahl der Umdrehungen sind auch hier unmittelbar an der Umdrehungsaxe gemessen. Die folgenden 4 Tabellen enthalten die gewonnenen Resultate; auf welche Weise die dritte und vierte Columne erhalten worden sind, wird weiter unten erläutert werden.

(I.)

Für Verbindung 1.

Zahl der Umdrehungen in 1 Minute.	Stromstärke		
	beobachtet.	berechnet.	Differenz.
84,7	3,49	3,18	+ 0,31
172,0	6,40	6,16	+ 0,24
240,6	8,35	8,27	+ 0,08
293,7	9,79	9,82	− 0,03
336,5	11,00	10,96	+ 0,04
353,8	11,27	11,40	− 0,13
461,6	13,70	13,90	− 0,20
579,1	16,92	16,10	− 0,18
691,0	17,91	17,69	+ 0,22

Für Verbindung 2.

Zahl der Umdrehungen in 1 Minute.	Stromstärke		
	beobachtet.	berechnet.	Differenz.
156,9	13,13	11,72	+ 1,41
268,3	18,37	18,50	− 0,13
343,9	21,84	22,36	− 0,52
409,9	24,98	25,25	− 0,27
473,8	27,40	27,62	− 0,22
524,2	29,36	29,19	+ 0,17
588,0	31,35	30,80	+ 0,55

Für Verbindung 3.

Zahl der Umdrehungen in 1 Minute.	Stromstärke		
	beobachtet.	berechnet.	Differenz.
156,1	19,09	17,39	+ 1,70
267,0	27,72	27,58	+ 0,14
346,3	33,21	33,78	— 0,57
408,8	37,09	38,01	— 0,92
470,7	41,04	41,65	— 0,61
530,1	44,06	44,61	— 0,55
589,4	47,80	47,06	+ 0,74

Für Verbindung 6.

Zahl der Umdrehungen in 1 Minute.	Stromstärke		
	beobachtet.	berechnet.	Differenz.
84,1	20,86	19,21	+ 1,65
134,1	31,16	29,72	+ 1,44
165,5	37,29	35,98	+ 1,31
171,0	39,22	37,05	+ 2,17
205,1	44,89	43,49	+ 1,40
270,5	54,59	54,98	— 0,39
340,3	65,23	65,96	— 0,73
402,2	74,13	74,60	— 0,47

Bei graphischer Construction der beobachteten Stromstärken, für welche die Abscissen den Drehungsgeschwindigkeiten, die Ordinaten den Stromstärken proportional genommen wurden, ergaben sich krumme Linien, die ein parabolisches Ansehen zeigten; ich suchte sie durch die Gleichung

$$F = an - bn^2$$

darzustellen, wo F die Stromstärke, n die Zahl der Umdrehungen in 1 Minute, a und b aber Constanten bedeuten, die aus den Beobachtungen herzuleiten sind; diese Constanten bestimmte ich für jede Verbindung besonders, nach der Methode der kleinsten Quadrate, und erhielt auf diese Weise folgende 4 Formeln:

für Verbindung 1 ... $F = 0{,}03918\, n - 0{,}00001964\, n^2$
- - 2 ... $F = 0{,}08286\, n - 0{,}00005184\, n^2$
- - 2 ... $F = 0{,}12275\, n - 0{,}00007279\, n^2$
- - 6 ... $F = 0{,}23970\, n - 0{,}00013481\, n^2$.

Die nach diesen Formeln berechneten Werthe für n sind in der dritten Columne unserer Beobachtungstabellen gegeben; die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung, welche die vierte Columne giebt, lassen zwar Manches zu wünschen übrig und würden auf jeden Fall geringer ausgefallen seyn, wenn ich noch ein drittes, mit n^3 multiplicirtes Glied hinzugefügt hätte; allein zu meinem Zwecke schien mir die hier erreichte Genauigkeit hinreichend; ich interpolirte nach diesen Formeln die Stromstärken für die Anzahl der Umdrehungen

100, 200, 300, 400 und 600

und erhielt hiefür folgende Werthe der Stromstärken:

(II.)

Anzahl der Umdrehungen in 1 Minute.

	100	200	300	400	500	600
Stromstärke f. Verb. 1.	3,72	7,05	9,98	12,53	14,68	16,44
- - 2.	7,77	14,50	20,19	24,85	28,47	31,05
- - 3.	11,54	21,64	30,17	37,45	43,18	47,44
- - 6.	22,62	42,55	59,78	74,13	86,15	95,28

Da nach dem früher Gesagten die vom Multiplicator (S) beobachteten Stromstärken den elektromotorischen Kräften proportional sind, so drücken also die in obiger Tabelle enthaltenen Zahlen die *elektromotorischen Kräfte* aus. Betrachten wir nun zuerst die in einer und derselben verticalen Columnen enthaltene Werthe der elektromotorischen Kräfte, so ist es leicht zu zeigen, dafs diese Werthe nahezu den zur Bezeichnung der Verbindungsart gebrauchten Zahlen 1, 2, 3 und 6 proportional seyn müssen. Denn der Einflufs der Schwächung des Stromes durch die Geschwindigkeit des Drehens ist auf alle diese Zahlen derselbe, da sie bei ein und derselben Geschwindigkeit beobachtet wurden; andererseits ist es aber bekannt, dafs in den magneto-elektrischen Maschinen die elektromotorische Kraft einer, aus einer beliebigen Anzahl gleicher Neben-

schliefsungen bestehenden, Inductionsspirale so grofs ist, wie die jeder einzelnen Nebenschliefsung. An unserer Maschine bestehen alle 6 elektromotorischen Spiralen aus gleich viel Windungen und sind auf Eisencylinder gewunden, die aus derselben Eisenstange geschnitten sind, man kann sie also als nahezu gleich ansehen, und directe Versuche überzeugten mich davon in Bezug auf ihren Leitungswiderstand. Es mufs also die elektromotorische Kraft jeder unserer 4 Verbindungen der Anzahl der hinter einander verbundenen Spiralen proportional seyn, und diese wird eben durch die sie bezeichnenden Zahlen ausgedrückt. Um zu prüfen, ob unsere Versuche dieses bestätigen, bezeichne ich z. B. für die Geschwindigkeit 100 die elektromorische Kraft der Verbindung 1 mit x; so habe ich die Gleichungen:

$$\begin{aligned} 3{,}72 &= x \\ 7{,}77 &= 2x \\ 11{,}54 &= 3x \\ 22{,}62 &= 6x, \end{aligned}$$

hieraus giebt mir die Methode den kleinsten Quadrat $x = 3{,}795$. Setze ich diesen Werth in unsere Gleichungen, so zeigen die Differenzen der, auf der rechten Seite des Gleichungszeichens stehenden, berechneten Werthe und der, auf der linken Seite stehenden, beobachteten Werthe, durch ihre Gröfse und ihre Zeichenvertheilung, ob die Proportionalität der gefundenen elektromotorischen Kräfte mit den Zahlen 1, 2, 3 und 6 stattfindet oder nicht. Nachdem ich diese Rechnung für alle Geschwindigkeiten unserer Tabelle ausgeführt hatte, erhielt ich für die

	100	200	300	400	500	600
$x =$	3,795	7,125	9,997	12,409	14,361	15,85

und die Differenzen der mit diesen Werthen von x erhaltenen elektromotorischen Kräfte, wenn ich sie von den beobachteten Werthen in Tabelle (III.) abziehe, sind dann:

für die Geschwindigkeiten:

	100	200	300	400	500	600
Verbindung 1.	— 0,07	— 0,07	— 0,07	+ 0,12	+ 0,32	+ 0,59
- 2.	+ 0,18	+ 0,05	+ 0,20	+ 0,03	— 0,25	— 0,65
- 3.	+ 0,16	+ 0,26	+ 0,28	+ 0,22	+ 0,10	— 0,11
- 6.	— 0,15	— 0,20	— 0,20	— 0,14	— 0,02	+ 0,18

Ziehen wir in Betracht, dafs die Gleichheit der elektromotorischen Kräfte der einzelnen Spiralen doch keine vollkommene ist und dafs bei Versuchen dieser Art die Nadel immer einigen Schwankungen unterworfen ist, so dafs bei den Beobachtungen die Gränze der Fehler gröfser ist als die Genauigkeit der Ablesung, so werden wir aus der Unbedeutenheit der gefundenen Differenzen und besonders aus der unregelmäfsigen Vertheilung der Zeichen schliefsen müssen, dafs die Erfahrung mit der theoretisch hergeleiteten Proportionalität der elektromotorischen Kräfte und der Zahlen, welche die Verbindungsart anzeigen, übereinstimmt.

Wollen wir nun suchen, was sich aus der Vergleichung der bei verschiedenen Geschwindigkeiten erhaltenen elektromotorischen Kräfte ergiebt. Wir bemerken zuerst, dafs bei keiner Geschwindigkeit ein Maximum der elektromotorischen Kräfte eintritt, wie solches so auffallend bei den Versuchen mit der Wasserzersetzung war; indessen sind die Werthe der elektromotorischen Kräfte doch weit davon entfernt, den Geschwindigkeiten proportional zu seyn. Am besten ersehen wir dieses bei Betrachtung der für die verschiedenen Geschwindigkeiten früher gefundenen Werthe von x, welche die aus allen 4 Verbindungsarten abgeleiteten Werthe der elektromotorischen Kraft für *einen* Cylinder darstellen. Multipliciren wir dieses x für die Geschwindigkeit 100, mit 2, 3, 4, 5, 6, so müfsten diese berechneten Werthe, wenn die Drehungsgeschwindigkeiten und elektromotorischen Kräfte proportional wären, den Werthen von x für die Geschwindigkeiten 200, 300, 400, 500, 600 gleich seyn, was aber ganz und gar nicht der Fall ist, wie die folgenden Zahlen zeigen:

für die Geschwindigkeiten:

	100	200	300	400	500	600
berechn. elektrom. Kräfte	3,79	7,59	11,39	15,18	18,98	22,77
Werthe von x . . .	3,79	7,12	10,00	12,41	14,36	15,[illegible]5
Differenzen	0,00	0,47	1,39	2,77	4,62	6,92.

Wollen wir die Schwächung der elektromotorischen Kraft bei vermehrter Geschwindigkeit, wie sie sich hier ergiebt, aus der Trägheit erklären, mit welcher das Eisen den Magnetismus annimmt, so werden wir die folgenden Schlüsse machen können. Es sey der Magnetismus, den ein Eisencylinder bei der Geschwindigkeit 0 annehmen kann, $= m$ und es nehme dieser Magnetismus bei der Umdrehungsgeschwindigkeit 1 um die Gröfse q ab; kann man die Schwächung der Geschwindigkeit proportional setzen, so wird sie für die Drehungsgeschwindigkeit n durch qn ausgedrückt werden und folglich der Magnetismus bei dieser Geschwindigkeit durch $m - nq$. Die elektromotorische Kraft ist aber diesem Magnetismus proportional und der Zahl, welche ausdrückt wie oft ein solcher Magnetismus in der Zeiteinheit erregt wird, d. h. der Drehungsgeschwindigkeit; die elektromotorische Kraft k wird also bestimmt werden durch die Gleichung

$$k = (m - nq)\, n = mn - qn^2$$

Diefs ist aber gerade die Formel, nach welcher wir früher die Stromstärken interpolirten, nur ist der dortige Coëfficient a durch m, und b durch q ausgedrückt und wir haben bereits dort gesehen, dafs sich diese Formel ziemlich gut den Beobachtungen anschmiegt. Es scheint also hieraus sich zu ergeben, dafs die mit dem Multiplicator (S) gewonnenen Resultate sich allerdings aus der Coërcitivkraft oder der Trägheit des Eisens zur Annahme des Magnetismus erklären lassen; dann stehen diese Versuche aber in offenbarem Widerspruch mit den durch Wasserzersetzung erhaltenen Resultaten. Um diesen Widerspruch zu erklären, können wir 2 Umstände ins Auge fassen, die bei beiden Versuchsreihen verschieden waren; *erstlich* nämlich die

Polarisation der Elektroden, die beim Wasserzersetzungsapparat wirksam ist, bei den Versuchen mit dem Multiplicator (S) aber nicht, und zweitens die mehr als 400 mal schwächeren Ströme bei letzteren Versuchen. Um diesen letzten Umstand näher zu ermitteln, schritt ich nun zu einer dritten Versuchsreihe, bei welcher ich den Inductionsstrom der Störer'schen Maschine auf meinen Nervander'schen Multiplicator einwirken liefs; ich erinnere hier daran, dafs dieser Multiplicator (diese Annal. Bd. LIX. S. 203) eine Tangentenboussole ist, die, bis auf 40° Ablenkung, die Proportionalität der Stromstärken mit den Tangenten der Ablenkungswinkel in aller Strenge beibehält. Auch hier vermindert ein Flügel in einem Oelgefäfs die Schwankungen der Nadel. Der Widerstand dieses Multiplicators mit seinen Hülfsdrähten beträgt 3,008 [1]). Die Kette bestand aus den Stöhrer'schen Inductionsspiralen, dem Multiplicatordraht und den zur Verbindung nöthigen Hülfsdräthen. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

(III.)

Verbindung 1.		Verbindung 2.		Verbindung 3.		Verbindung 6.	
Zahl d. Umdreh.	Stromstärke.	Zahl d. Umdreh.	Stromstärke.	Zahl d. Umdreh.	Stromstärke.	Zahl d. Umdreh.	Stromstärke.
89,4	10,52	63,8	8,65	85,3	8,47	93,4	6,02
145,0	14,82	113,6	12,96	87,5	9,07	120,5	6,29
176,5	17,62	170,0	15,20	108,5	10,38	145,1	6,19
227,0	19,92	203,5	16,09	132,0	11,14	180,6	5,46
272,6	21,90	234,0	16,06	170,0	11,81	251,1	4,48
287,5	22,18	258,8	16,79	204,4	11,46	287,4	4,20
315,6	22,85	262,4	16,63	268,0	10,65	350,8	3,75
333,0	23,49	294,2	16,39	342,0	9,42	456,3	3,17
347,7	24,52	342,5	16,03			515,9	2,92
357,2	24,89	403,3	15,11			580,6	2,72
447,2	26,51	470,3	14,05			620,4	2,64
532,4	27,76					688,2	2,40
576,0	28,28					707,4	2,30
610,9	28,48						
619,1	28,67						
705,0	28,71						

1) In meiner Abhandlung (S. 226) habe ich den Widerstand der Multiplicatordrähte = 2,338 und den der Hülfsdrähte = 0,859 angegeben,

Betrachten wir diese Reihen (IV.), so ergiebt sich sogleich:

dafs bei der Verbindung 1 die Ströme bei vermehrter Geschwindigkeit des Drehens zwar immer weniger an Stärke zunehmen, dafs aber kein Maximum derselben eintritt;

dagegen zeigt die Verbindung 2 ein solches Maximum bei der Anzahl von 260 Umdrehungen in der Minute;

die Verbindung 3 giebt das Maximum bereits bei 170 Umdrehungen in der Minute;

endlich Verbindung 6 bei 120 Umdrehungen.

Wir finden also hier die mit dem Voltameter gemachten Erfahrungen vollständig bestätigt; das Maximum des Stromes tritt entweder gar nicht ein (wie bei Verbindung 1) innerhalb der Gränzen der erreichten Geschwindigkeiten, oder es tritt um so eher ein, je weniger Cylinder neben einander, und je mehr hinter einander verbunden sind. Wir werden also auch hier wie dort schliefsen müssen, dafs es nicht die Trägheit des Eisens zur Annahme des Magnetismus seyn könne, welche die Schwächung der Ströme veranlafst, sondern dass die Ursache in etwas Anderem zu suchen sey. Allein die Versuche (IV.) zeigen auch, dafs die Polarisation der Elektroden nicht von Einflufs sey, da eine solche hier gar nicht stattfindet, wir brauchen uns also auch nicht mit der Beobachtung der Einwirkung einer solchen zu befassen, obgleich es nicht schwer ist theoretisch die Unzulänglichkeit einer solchen nachzuweisen. Vergleicht man ferner diese Versuche (IV) mit denjenigen, welche mit Anwendung des Multiplicator (S) gemacht worden sind, und die für keine Verbindungsart ein Maximum gaben, so sind wir gezwungen zuzugeben, dafs der Eintritt des Maximums *durch die Stromstärke* bedingt werde, denn diese ist bei beiden Versuchen in hohem Grade verschieden.

Eine fernere Bestätigung dieses Satzes finden wir in der

bezogen auf das Agometer (*A*). Die Zahlen müssen, um auf mein jetziges Normal-Agometer bezogen zu werden, mit 0,941 multiplicirt werden, wobei man für den ersten Widerstand 2,200 und für den zweiten 0,808 erhält, also für die Summe 3,008.

Beobachtungsreihe (IV.) mit dem Multiplicator (N). Hier geht bei der Verbindung 6, wo alle Inductionsspirale hinter einander verbunden sind, der ganze am Multiplicator gemessene Strom durch jede Spirale; bei der Verbindung 3 aber, wo je 2 Inductionsspiralen neben einander verbunden sind, geht durch jede nur $\frac{1}{2}$ des gemessenen Stromes, und aus eben dem Grunde bei Verbindung 2 nur $\frac{1}{3}$, bei Verbindung 1 endlich nur $\frac{1}{6}$ des gemessenen Stromes. Betrachten wir nun in den Versuchsreihen mit den Verbindungen 6, 3, 2, bei welchen ein Maximum stattfindet, die Stromstärken, bei welchen dasselbe eintritt und berechnen hieraus die Stromstärken in jeder Inductionsspirale, so erhalten wir:

f. d. Verb. 6: Stromst. d. Max. 6,29, in jed. Spir. $\frac{6,29}{1} = 6,29$

- 3 - - 11,81 - $\frac{11,81}{2} = 5,90$

- 2 - - 16,79 - $\frac{16,51}{3} = 5,57$

woraus wir ersehen, dafs die Maxima in der That beinahe bei gleichen Stromstärken jeder einzelnen Spirale eintreten. Diesem widerspricht auch die Reihe der Versuche mit Verbindung 1 keineswegs; der stärkste Strom bei der gröfsten Geschwindigkeit 705 ist dort $= 28,72$, folglich der Strom in jeder Spirale $\frac{28,72}{6} = 4,78$; diese Zahl ist bedeutend geringer als die für die Stromstärken der Maxima der früheren Verbindungen, es ist also natürlich, dafs hier noch kein Maximum eingetreten ist.

Um diesen Satz, dafs der Eintritt des Maximum's der Stromstärken durch die Stärke des Stromes selbst bedingt werde, einer neuen Prüfung zu unterwerfen, stellte ich die folgenden Versuche mit der Verbindung 6 an. Ich vermehrte nämlich in der Kette die Widerstände durch Einschaltung eines Agometers; dadurch wurden die Stromstärken bei ein und derselben Geschwindigkeit des Drehens natürlich schwächer; wenn also die Maxima von den Stromstärken bedingt werden, so mufsten sie bei einer um so

gröſsern Geschwindigkeit eintreten, je gröſser der Widerstand der Kette war. Die Beobachtungen ergaben Folgendes:

Verbindung 6.

(IV.)

Stand d. Agom. = 0.		Stand d. Agom. = 30.		Stand d. Agom. = 60.		Stand d. Agom. = 90.	
Geschwind.	Stromstärke.	Geschwind.	Stromstärke.	Geschwind.	Stromstärke.	Geschwind.	Stromstärke.
79,2	6,00	129,1	5,36	204,4	4,98	291,6	5,01
105,4	6,72	165,6	5,80	238,9	5,36	320,4	5,13
120,3	7,03	171,5	5,87	268,8	5,56	335,5	5,20
130,0	6,92	183,3	6,00	296,5	5,65	396,5	5,37
148,3	6,96	201,6	6,09	319,4	5,61	460,0	5,42
155,2	6,80	208,4	6,13	351,0	5,56	527,4	5,35
171,0	6,62	232,8	6,02	403,2	5,45	582,4	5,23
139,6	5,94	266,6	5,94	427,4	5,31		
363,6	5,33	297,4	5,71	561,9	5,21		
		344,7	5,54				
		404,6	5,14				

Wir sehen aus diesen Versuchen, daſs in der That die Maxima um so später eintreten; je gröſser die Widerstände sind. Um die Widerstände der ganzen Kette zu finden, muſs zu den vom Agometer angegebenen noch der Widerstand der Inductionsspiralen mit ihren Verbindungsdrähten = 29,11 und der Widerstand des Multiplicators mit seinen Hülfsdrähten = 3,08 hinzugefügt werden; dann erhalten wir:

bei d. Widerst.	32,19	Geschwind. d. Max.	=	120	Umdrehun-
- -	62,19	- -	=	208	gen in der
- -	92,19	- -	=	296	Minute.
- -	122,19	- -	=	490	-

Wir könnten nun auch sogleich untersuchen, ob die Maxima bei den verschiedenen Widerständen immer ein und derselben Stromstärke entsprechen, allein da die obigen Reihen an verschiedenen Tagen angestellt wurden, an welchen die Stöhrer'sche Maschine vielfach in Anspruch genommen ward, so durfte ich nicht annehmen, daſs die elektromotori-

torische Kraft derselben sich völlig unverändert erhalten hatte, ich zog es daher vor zur Entscheidung obiger Frage eine besondere Versuchsreihe anzustellen, in welcher ich bei allen 4 Widerständen nur die Maxima der Ströme, bei den aus den frühern Reihen entlehnten Geschwindigkeiten, bestimmte und zwar in einer hin- und hergehenden Reihe, d. h. so, dafs ich die Bestimmung zuerst für die Agometerangaben 0, 30, 60, 90 und dann rückwärts 90, 60, 30, 0 anstellte. Auf diese Weise erhielt ich im Mittel:

für den Widerstand	32,19	Max. d. Stroms	=	6,54
- -	62,19	- -	=	5,86
- -	92,19	- -	=	5,51
- -	122,19	- -	=	5,38.

Wir sehen, dafs die Maxima in der That, trotz der fast aufs Vierfache getriebenen Verstärkung der Widerstände, fast bei denselben Strömen eintreten, nur ist es nicht zu verkennen, dafs bei gröfsern Widerständen, also auch bei gröfsern Drehungsgeschwindigkeiten, die Maxima der Ströme regelmäfsig etwas geringer ausfallen, ganz wie wir es bereits oben bei den verschiedenen Verbindungsarten gefunden haben.

So hat sich denn aus den bisherigen Untersuchungen der Erfahrungssatz ergeben, dafs die Ursache der Nichtproportionalität des Wachsthums der elektromotorischen Kraft und der Drehungsgeschwindigkeit der magneto-elektrischen Maschinen, nicht in der Trägheit des Eisens zur Annahme des Magnetismus ihren Hauptgrund habe, sondern dafs die geringere Steigerung der elektromotorischen Kraft vorzüglich durch die Stärke des erregten Stromes bedingt werde; diese Schwächung der elektromotorischen Kraft mufs also durch eine Rückwirkung des Stromes in den inducirten Spiralen auf die inducirenden Eisencylinder herrühren, welche Rückwirkung sich nur als Magnetisirung äufsern kann. Diese Schlufsfolge hat mich dazu geführt mir folgende theoretische Ansicht über den Hergang der Sache zu entwerfen, die sich am besten durch eine graphische Construction deutlich machen läfst. (Fig. 4. Taf. II.)

Es möge die Linie NN' die Bewegungsrichtung eines der inducirten Eisencylinder vorstellen; bei N stehe er einem der Magnetpole gegenüber, der ihm einen Nord-Magnetismus mittheilt, bei S stehe er dem folgenden entgegengesetzten Magnetpol gegenüber, der ihm einen eben so starken Süd-Magnetismus mittheilt, und bei N' erlange er wiederum seinen anfänglichen Nord-Magnetismus, so dafs der betrachtete Eisencylinder von N bei N' eine volle Periode seines veränderlichen Magnetismus durchlaufen hat; bei meiner Stöhrer'schen Maschine vollendet jeder der inducirten Eisencylinder, während einer vollen Umdrehung, 3 solcher Perioden, allein die folgenden beiden Perioden können der ersten vollkommen gleich angenommen werden, wir haben also nur den Vorgang in einer der Perioden zu betrachten, die Wirkung mit 3 zu multipliciren und die Erscheinung bei einer vollen Umdrehung ist damit ermittelt. Wir nehmen fürs erste an, dafs der Magnetismus sich dem Eisen augenblicklich mittheile, dafs also der stärkste Magnetismus des Eisencylinders genau in den Lagen N, S und N' eintrete. Wir wollen die Stärke dieses Magnetismus in diesen Punkten durch 3 gleiche senkrechte Ordinaten NA, SB und $N'C$ ausdrücken, von welchen SB nach unten gerichtet ist, weil der südliche Magnetismus bei S den nördlichen Magnetismen bei N und N' gerade entgegengesetzt ist. Drücken wir die Stärke des erregten Magnetismus an jedem andern Punkte durch eine ihr entsprechende Ordinate aus, so wird dadurch eine krumme Linie $ADBEC$ construirt, welche die Veränderung des Magnetismus des Eisencylinders während einer vollen Periode angiebt. Zwar möchte es für jetzt noch unmöglich seyn, das Gesetz der Krümmung dieser Linie anzugeben, allein wenigstens wird sie in den Punkten A, B, C ihre gröfste Entfernung von der Abscissenlinie NN' erreichen und in den gerade in der Mitte liegenden Punkten D und E wird sie dieselbe scheiden, denn in diesen Punkten D und E ist der Cylinder gerade eben so entfernt von einen Nordpol des Magneten, als von einen Südpol, so dafs er, bei Vor-

aussetzung gleicher Stärke der Pole, gar keinen Magnetismus zeigen kann; übrigens werden die nächsten Folgerungen, die wir aus diesen Betrachtungen ziehen, unabhängig seyn von dem Krümmungsgesetz dieser Linie.

Indem sich nun der Nordmagnetismus des Eisencylinders während der Bewegung von *N* bis *D* von der Gröfse *NA* bis auf 0 vermindert, inducirt er in der den Cylinder umgebenden Spirale in jedem Moment eine elektromotorische Kraft, die einen Strom in derselben veranlafst, dessen *Richtung* mit der Richtung der Ampére'schen Ströme des magnetischen Cylinders zusammenfällt, dessen Gröfse aber in jedem Moment der in ihm stattfindenden Schwächung des Magnetismus proportional ist, also durch die Neigung der Tangente der krummen Linien *ADBEC*, für die dem Moment entsprechenden Abscisse, angedeutet wird. Die elektromotorische Kraft (und also auch der Strom) wird daher bei $N = 0$ seyn, weil hier die Neigung der Tangente gegen der Abscissenlinie 0 ist, sie wird bei *D* ihr Maximum erreichen, weil hier die Neigung der Tangente am gröfsten ist, und wird bei weiterer Fortbewegung des Cylinders bei *S* wieder 0 werden, bei *E* wieder ihr Maximum (nur bei entgegengesetzter Richtung des Stromes) erreichen und endlich bei N' wieder 0 werden. Der Strom wird in seiner Stärke aufserdem von dem Widerstande der Kette bedingt werden, er wird aber immer dieselben Phasen durchlaufen, so dafs seine Veränderung durch die krummen Linien *Na Sb N'* wird dargestellt werden können, für welche übrigens die Länge der gröfsten Ordinaten $Da = Eb$ willkürlich angenommen worden ist. Allein dieser inducirte Strom mufs seinerseits wiederum Magnetismus in dem Eisencylinder hervorrufen, den wir den *secundären* Magnetismus nennen wollen, zum Unterschiede von dem durch den Magneten erregten Magnetismus, der der *primäre* heifsen mag; der secundäre Magnetismus wird in jedem Punkte dem hier wirkenden Strome an Stärke proportional seyn und seine Richtung wird so bezeichnet werden müssen, dafs positiven Ordinaten des Magnetismus auch positive des

Stromes entsprechen und umgekehrt, negativen Ordinaten des Magnetismus auch negative des Stroms; es wird daher die krumme Linie, welche den secundären Magnetismus in jedem Punkte angiebt, ganz dieselben Phasen haben, wie die Linie des Stromes; da aufserdem die absoluten Gröfsen der Ordinaten von uns willkürlich angenommen wurden, so können wir uns, zur Vereinfachung der Figur, vorstellen, dafs dieselbe krumme Linie $NaSbN'$, welche den inducirten Strom repräsentirt, auch die Stärke des secundären Magnetismus von jedem Punkte ausdrücke. Dieser sich in jedem Augenblicke ändernde secundäre Magnetismus des Eisencylinders endlich wird aber mit eben dem Recht wiederum eine *secundäre elektromotorische* Kraft in den Spiralen erzeugen, wie der primäre Magnetismus und ganz analoge Betrachtungen, wie wir sie dort anstellten, führen uns dazu, dafs diese elektromotorische Kraft in jedem Punkte durch die krumme Linie $A'DB'EC'$ wird ausgedrückt werden können; die *wirklich stattfindende* elektromotorische Kraft wird also an jedem Punkte durch Summirung der primären und secundären elektromotorischen Kraft erhalten werden, oder in unserer Figur durch Summirung der denselben Punkten der Abscissenaxe angehörigen Ordinaten der krummen Linien $NaSbN'$ und $A'DB'EC'$; führt man diese Summirung wirklich aus, so erhält man die krummen Linien $A'\alpha\beta\gamma\delta C'$, welche die Veränderung der wirklich stattfindenden elektromotorischen Kraft, also auch, bei Schliefsung der Kette durch denselben Draht, die Veränderung des wirklich stattfindenden Stromes, den wir am Multiplicator oder am Voltameter messen, ausdrückt.

Betrachten wir nun diese Linie genauer, so finden wir folgendes:

1) Die Summe der Elementarströme während einer vollen Periode, also der ganze am Multiplicator gemessene Strom, wird durch Entstehung des secundären Stromes weder vermindert noch vermehrt; diese Summe wird nämlich durch die Flächenräume ausgedrückt, welche von den krummen Linien und der Abscissenaxe eingeschlossen werden

und unsere Figur zeigt, dafs die Stücke des secundären Stroms $N'AD$ und $B'SE$ dem primären Strome entgegenwirken (da sie gegen die gleichzeitigen Flächenräume der letzten NaD und SBE auf verschiedenen Seiten liegen), dafs aber dafür die mit ersten ganz gleich grofsen Stücke $DB'S$ und $EN'C'$ mit dem Stücke des primären Stromes DaS und EBN' zusammenwirken.

2) Es werden die Punkte, wo der wirklich stattfindende Strom 0 wird und in einen Strom von entgegengesetzter Richtung übergeht, verrückt und zwar um die gleichen Stücke $Na = S\gamma$. Nun ist es aber gerade an diesen Stellen, dafs der Commutator die Richtung der Ströme umkehren mufs, damit sie im Apparate, auf welchen wir einwirken wollen, immer nach derselben Richtung gekehrt sind; es folgt also hieraus, dafs wir den Commutator bei den magneto-elektrischen Maschinen nicht so stellen dürfen, dafs die Unterbrechung und Umkehrung des Stroms an den Punkten N, S, N' erfolge, *sondern dafs wir ihn drehen müssen und zwar um so mehr, je stärker der secundäre Strom wird, also um so schneller die Drehung geschieht;* denn der Punkt α, wo der aus Zusammenwirkung des primären und secundären Stromes resultirende wirkliche Strom $= 0$ wird, findet sich dort, wo die positive Ordinate des primären Stromes gleich ist der negativen Ordinate des secundären Stromes, und dieses wird um so weiter von N der Fall seyn, je bedeutender die Gröfse der negativen Ordinate ist. Die Lage N, S, N' der inducirten Cylinder, wo sie den Magnetpolen gerade gegenüber stehen, wird, wenn die Maschine nicht gedreht wird, durch Anziehung der Magnete von selbst hervorgebracht und man pflegt daher den Commutator so zu drehen, dafs gerade bei dieser Gleichgewichtslage die Federn desselben auf den, die Berührungs-Sectoren trennenden Nichtleitern (Glas, Elfenbein, Holzstücke) aufliegen; nach dem Vorigen müfste also der Commutator aus dieser Lage so gedreht werden, dafs die Unterbrechung später erfolge und zwar um ein Stück, welches um so gröfser ist, als die Drehung schnel-

ler geschieht. Im Unterlassungsfalle geht der Strom z. B. bei Einwirkung auf den Multiplicator, nicht immer in derselben Richtung hindurch, und ein Theil der Ablenkung wird durch die theilweis entgegengesetzten Ströme vernichtet; allein auch bei solchen Wirkungen, wo es nicht auf die Richtung der Ströme ankömmt, z. B. bei Erwärmung und Wasserzersetzung, darf die Verstellung des Commutators nicht vernachlässigt werden, schon deswegen, weil nur in diesem Falle die Unterbrechung an solchen Stellen geschieht, wo der Strom 0 ist, bei anderer Stellung des Commutators aber an Stellen, wo die Stromkraft bedeutend ist und man also durch die Unterbrechung, die immer eine namhafte Zeit des ganzen Umlaufs dauert, einen bedeutenden Theil verliert; bei der Wasserzersetzung kommt noch ein anderer Umstand hinzu, von dem wir später ausführlicher sprechen werden.

Natürlich war es mein nächstes Geschäft zu prüfen, ob diese, aus der theoretischen Ansicht der Wirkung des secundären Stromes sich ergebende, Nothwendigkeit der Verschiebung des Commutators sich in der That durch den Versuch bestätige. Um ein genaues Maafs dieser Verstellung zu haben, brachte ich auf der obern kreisförmigen Fläche des cylindrischen Commutators eine Theilung von 6° zu 6° an und befestigte an der Drehaxe, die oben aus dem Commutator herausragt, einen Zeiger, welcher mir an jener Theilung die Gröfse der Drehung des Commutators angab.

Die Versuche wurden so angestellt, dafs bei einer gewissen Drehungsgeschwindigkeit die Ablenkungen des Multiplicators bestimmt wurden, wenn der Commutator auf 0 stand, d. h., wenn er, wie es bisher immer geschah, den Strom in der Gleichgewichtslage der inducirten Cylinder unterbrach und dann bei Verstellungen von 6°, 12°, 18°, 24°, 30°; fand sich dabei, dafs die Ablenkungen der Multiplicatornadel am stärksten waren, z. B. bei der Stellung des Commutators = 18, so wurde sie noch bei 21 und 15 untersucht und die stärkste Ablenkung bei einer dieser Stellun-

gen als absolut stärkster Strom angenommen. Ich werde die Versuche hier nicht ausführlich hinsetzen, sondern nur die gewonnenen Resultate. Für die Verbindung 1 erhielt ich Folgendes:

Bei der Anzahl der Umdrehungen.		Bei d. Stand d. Commut.
= 140 war der Strom	= 8,41	= 0
Maximum	= 9,17	= 9°
= 270 war der Strom	= 19,73	= 0
Maximum	= 21,12	= 12°
= 413 war der Strom	= 24,81	= 0
Maximum	= 27,22	= 12°
= 528 war der Strom	= 26,71	= 0
Maximum	= 30,46	= 12°
= 644 war der Strom	= 28,71	= 0
Maximum	= 32,85	= 15°.

Es zeigt sich hier in der That, dafs zur Erreichung der gröfsten Stromkraft, der Commutator verstellt werden mufste, wie es die theoretische Betrachtung fordert und zwar bei gröfserer Geschwindigkeit mehr als bei geringerer. Ganz Aehnliches ergab sich auch bei den Versuchen mit der Verbindung 6. Es fand sich hier, dafs um die gröfsten Ströme zu erlangen, der Commutator verstellt werden mufste:

um 18°	bei d. Geschwindigk.		= 134;	d. Strom	war dann	8,05
- 24	-	-	= 268	-	-	9,12
- 27	-	-	= 407	-	-	9,34
- 29	-	-	= 533	-	-	9,17
- 30	-	-	= 665	-	-	9,12
- 30,0	-	-	= 782	-	-	9,07.

Wenn hier die Verstellung stärker war, so müssen wir nicht vergessen, dafs die Ströme bei Verbindung 1 in jeder Spirale nur den sechsten Theil der Stärke hatten, als wie sie der Multiplicator angab. Nehmen wir also in beiden Verbindungsarten die Verschiebung bei etwa 650 Umdrehungen in der Minute, so beträgt sie zwar in Verbindung 1 nur 15°, in Verbindung 6 aber 30°; dafür ist aber auch

die Stromstärke in jedem Cylinder bei Verbindung 1 nur $\frac{32,85}{6} = 5,48$ während sie in 6 bis auf 9,12 gesteigert worden ist.

Ganz wie die Beobachtungen mit dem Multiplicator, zeigen auch die Versuche mit dem Voltameter den grofsen Einflufs einer richtigen Stellung des Commutators auf die Stärke des Stromes. Ich habe mich zu diesen Versuchen zweier Voltameter bedient; beide waren sonst ziemlich gleich gebaut, nur hatte der eine (No. IV.) mit Platinschwarz bedeckte Platinelektroden, der andere (No. III.) aber völlig blanke. Ich brachte eins dieser Instrumente nach dem andern in die Kette, die nur aus der Stöhrer'schen Maschine, dem Voltameter und einem Verbindungsdraht bestand und beobachtete das in einer Minute gewonnene Knallgas in englischen Cubikzollen, indem ich immer dieselbe Geschwindigkeit des Drehens von 690 Umdrehungen in der Minute beibehielt und nur den Commutator, in der Richtung, wie es die Theorie fordert, verstellte. Auf diese Weise erhielt ich für Voltameter IV. und bei Verbindung 1:

Stellung d. Commut.	Volum.
0°	0,73 Cubikzoll
6	1,11
12	1,42
18	1,56
21	1,62
24	1,65
27	1,61
30	1,56

Der Strom, welcher bei Unterbrechung in der Gleichgewichtslage der Eisencylinder ein Volum von 0,73 Cubikzoll gab, steigerte dasselbe bis auf 1,65, als der Commutator um 24° verstellt wurde; eine gröfsere Verstellung aber gab wieder geringere Gasmengen. Der Strom wurde also ungefähr 2,3 mal stärker.

Das Voltameter III, mit blanken Elektroden, gab mit Anwendung derselben Geschwindigkeit des Drehens, bei

der Stellung des Commutators = 0 ein Volum von 0,95, bei einer Drehung desselben um 20° aber wurde das Maximum erreicht und war 1,32, so dafs die Verstärkerung hier nur 1,4 mal war. Dafs hier die Gröfse der vortheilhaftesten Verschiebung nur 20° betrug, während sie beim andern Voltameter 24° betrug, erklärt sich einfach aus der gröfsern Stärke des Stromes bei Voltameter IV.

Man könnte nun, bei theoretischer Betrachtung der Sache, im ersten Augenblicke glauben, dafs eine Verstellung des Commutators auf die Wasserzersetzung eigentlich gar keinen Einflufs haben müfste, da es ja bei einem Voltameter, welches beide Gase gemischt giebt, nicht darauf ankommt, in welcher Richtung der Strom hindurch geht, das Volum des Gasgemenges also bei jeder Stellung des Commutators dasselbe bleiben müfste. Allein schon früher habe ich gezeigt, dafs eine richtige Umkehrung der Stromrichtung, im Momente wo seine Stärke = 0 ist, die gewonnene Gasmenge aus zwei Gründen am stärksten geben mufs. *Erstlich* nämlich dauert die Unterbrechung des Stromes so lange fort, als die Feder auf den nichtleitenden Stücke des Commutators liegt, d. h. bei meiner magnetoelektrischen Maschine während einer Drehung um etwa 5°. Bei richtiger Stellung des Commutators fallen diese 5°, während welcher der Strom unterbrochen ist, gerade in die Phase seiner periodischen Aenderung, wenn er fast 0 ist, es geht also fast nichts vom ganzen Strom verloren; bei jeder andern Stellung des Commutators wird der Strom aber unterbrochen, wenn er eine namentliche Stärke hat, es wird also auch der Einflufs auf die ganze Stromstärke merklicher seyn. *Zweitens* aber tritt hier eine secundäre Wirkung ein und diese ist noch von viel gröfserer Bedeutung. Es erscheinen nämlich, bei nicht richtiger Stellung des Commutators, an ein und derselben Elektrode rasch hinter einander Wasserstoff und Sauerstoffgas; nun bewirkt aber bekanntlich die Gegenwart einer reinen Platinfläche eine Verbindung beider Gase und so wird also nur ein Theil, namentlich desjenigen Gases, welches an der betrach-

teten Elektrode im Ueberflufs auftritt, in Gasform erscheinen und zwar um so weniger, je gröfser der entgegengesetzte Strom gegen den ursprünglichen ist, d. h. je weiter von der Stelle, wo der Strom 0 ist, der Commutator den Strom umkehrt. Ferner wird der Einflufs dieser Schwächung um so bedeutender seyn, je mehr die Platinoberfläche die Fähigkeit besitzt, die beiden Gase zu vereinigen; deshalb finden wir in der That den Einflufs der falschen Stellung des Commutators so viel bedeutender bei den mit Platinschwarz überzogenen Elektroden des Voltameters IV, gegen die blanken Elektroden des Voltameters III. Am besten wird die Richtigkeit dieser *secundären* Wirkung der Platinplatten auf die durch Zusetzung erhaltenen Gase bewiesen, wenn man den Strom ohne allen Commutator durch die Voltameter hindurch gehen läfst, wo also die entgegengesetzten Ströme von ganz gleicher Kraft sind; in diesem Falle war diese Einwirkung so stark, dafs bei sonst ganz gleichen Umständen, wie in den so eben angeführten Versuchen, das Gasvolum im Voltameter III. nur 0,70 betrug, im Voltameter IV. aber, mit den Platinschwarz-Elektroden, auch keine Spur von Gas erhalten wurde, obgleich der durchgehende Strom sich von bedeutender Stärke erwies durch die starken Funken, die bei Unterbrechung desselben erschienen.

Es ist merkwürdig, wie die Verdichtung der Gase an der Oberfläche der Metalle und namentlich an Platinplatten so vielfach in die Erscheinungen eingreift. Die Döbereiner'sche Gaslampe, die Polarisation der Elektroden, die Grove'sche Gasbatterie, die von Jacobi nachgewiesene Verbindung des Knallgases im Voltameter, alle diese Erscheinungen sind Aeufserungen dieser einen Ursache. In letzterer Beziehung will ich noch erwähnen, dafs Voltameter IV. diese Verminderung des Knallgases ziemlich stark, Voltameter III. aber so gut wie gar nicht zeigte; alles dieses stimmt mit den Erfahrungen Jacobi's (*Bullet. sc. phys.-math. T. VII. No.* 11, *p.* 165 *et* 166 [1]) vollkommen überein. In-

1) S. Ann. Bd. 70. S. 201.

teressant ist es, dafs die vortheilhafteste Stellung des Commutators an den magneto-elektrischen Maschinen noch durch ein anderes Phänomen angezeigt wird, welches die Unterbrechung und Umkehrung des Stromes immer begleitet, nämlich durch die Funkenerzeugung am Commutator. Diese Funken waren z. B. bei meinen Versuchen mit dem Voltameter (aber auch bei denen am Multiplicator) sehr stark, wenn die Unterbrechung in der Lage der natürlichen Anziehung der Eisencylinder durch die Magnete, d. h. bei der Stellung des Commutators $= 0$, erfolgte; sie wurden immer schwächer, je mehr sich die Stellung des Commutators der richtigen näherte, und verschwanden gänzlich, als diese erreicht ward. Dieses giebt also ein einfaches praktisches Hülfsmittel, wie die richtige Stellung des Commutators ohne alle Messung gefunden werden kann; man dreht den Commutator nämlich so lange, bis bei der beabsichtigten Geschwindigkeit keine Funken mehr erfolgen; man wird finden, dafs diese Stellung eine andere wird bei einer andern Geschwindigkeit und dafs, wenn der Commutator die richtige Stellung hat, man bei Beginn der Drehung Funken erhält, die aber verschwinden, sobald die beabsichtigte Geschwindigkeit erreicht ist; man mufs sich durch diese anfänglichen Funken nicht irre machen lassen.

Ich begnüge mich damit, in dieser ersten Abhandlung das Factum theoretisch und experimentell festgestellt zu haben, *dafs bei den magneto-elektrischen Maschinen der Commutator für jede Geschwindigkeit, oder vielmehr für jede Stromstärke, seine eigene Stellung erhalten mufs, wenn man das Maximum der Wirkung erhalten will.* Die mannigfaltigen Folgerungen, die sich hieraus ergeben, so wie die weitere Betrachtung der Rückwirkung des secundären Stromes auf den primären, wenn die Induction sich nicht augenblicklich mittheilt (wie solches schon aus den Erscheinungen des Rotationsmagnetismus mit Nothwendigkeit folgt): alles dieses soll der Gegenstand einer zweiten Abhandlung werden.

III. *Beiträge zur weiteren Vervollkommnung des magneto-elektrischen Rotationsapparats; von Dr. Sinsteden*[1].

Welchen Einfluſs auf den Inductionsstrom hat die Höhe der Magnetpole, ihre Entfernung von einander, die Dicke der Eisenkerne und die Stellung derselben entweder den Stirnflächen oder den Seitenflächen des Magnets gegenüber?

Hr. Stöhrer will „daſs die Oberfläche der Pole wenigstens nicht kleiner sey, als der Querschnitt der zu inducirenden Eisenkerne. Eine gröſsere (höhere) Polfläche habe bis zu einem gewissen Verhältnisse keine nachtheilige Einwirkung gezeigt". Ueber die Entfernung der Magnetpole von einander schweigt derselbe. Die Stellung der Eisenkerne den Stirnflächen des Magnets gegenüber, sey „als das einfachste anerkannt". Gegen die Stellung der Eisenkerne, der Seitenfläche der Magnetschenkel gegenüber, lasse sich die Einwendung machen, daſs die beiden Eisenkerne ungleich stark inducirt würden, indem der, dem Polende näher stehende Eisenkern stärker magnetisirt werde, als der gegenüberliegende, welcher ziemlich weit von dem Polende seines Schenkels entfernt ist[2].

1) Nachtrag zu der Abhandlung S. 29 und 195 dieses Bandes.

1) Allgemein richtig ist dieser Einwand nicht, denn wenn die Magnetschenkel sehr lang sind und dieselben, so wie auch die Eisenkerne der Inductionsrollen sehr nahe zusammenstehen, so kann der Fall eintreten, daſs der dem Polende näher stehende Eisenkern ebenso weit diesseits von dem *eigentlichen* Pol entfernt steht, wie der gegenüber stehende Eisenkern jenseits des *eigentlichen* Pols des andern Schenkels. Auch ist zu bedenken, daſs die Eisenkerne nicht allein von denjenigen Punkten des Magnets angezogen werden, denen sie gerade zunächst gegenüber liegen, sondern von allen denjenigen, welche auf derselben Seite der Mittellinie des Magnets liegen. Der eigentliche Pol, der Angriffspunkt der Resultirenden aller partialen Anziehungen im Magneten, ist nicht feststehend, sondern veränderlich; und zwar nähert er sich mehr der Mittellinie des Magneten, wenn man den Polen einen Eisenanker nähert. Dieſs zeigt sich sogleich an einem in einer Glaskugel befindli-

Hr. Prof. Petrina dagegen will, dafs die Eisenkerne der Inductionsrollen den Seitenflächen der nahe zusammen stehenden Magnetschenkel gegenüber rotiren, weil er gefunden hat, dafs in dieser Lage der Inductionsstrom stärker ist, als wenn sie der Stirnfläche der Magnetpole gegenüber rotiren, „deren Dicke nur $\frac{1}{8}$ der Dicke des Eisenkerns beträgt". Das wird freilich Niemand bezweifeln!

„Aber auch, führt Hr. Petrina fort, selbst wenn man mehre Lamellen anwendet (wenn die Stirnflächen der Pole also höher und der Dicke der Eisenkerne mehr angemessen sind) darf nicht übersehen werden, dafs bei dieser Einrichtung (Stellung des Inductors den Stirnflächen gegenüber) die zwei gleichlaufenden Ströme, welche entstehen, wenn sich ein Eisenkern von einem Pole entfernt und dem andern nähert, fast durch einen Bogen von 160° von einander entfernt sind und dafs deswegen die Wirkung nicht so grofs ausfallen kann, als wenn sie zu gleicher Zeit oder doch schnell nach einander entständen". In diesen Worten liegen zwar die Gründe für die Vortheilhaftigkeit der einen oder andern Stellung des Inductors, aber sie sind in ihrer ganzen Bedeutung nicht klar gemacht. Hr. Petrina läfst hier einen bedeutenden Stromfactor ganz unbeachtet, nämlich den in der ungefähren Mitte des Bogens von 160° völlig *verschwindenden Magnetismus* des Eisenkerns, der in der Spirale den *Gegenstrom* veranlafst, der bekanntlich viel stärker und gleichgerichtet ist mit dem Strome, welcher entsteht, wenn der Eisenkern sich darauf weiter dem andern Pole des Magnets nähert. Beide Autoren haben für ihre entgegengesetzte Meinung keine erschöpfenden Gründe vorgebracht und die Sache im Ungewissen gelassen.

Aus folgender Auseinandersetzung wird sich ergeben,

chen Eisendrahtstückchen, welches über dem eigentlichen Pol senkrecht steht, und sich sogleich nach dem Polende neigt, wenn man einen Anker gegen die Pole schiebt, und jetzt erst dann wieder die senkrechte Stellung einnimmt, wenn man die Glaskugel der Mittellinie des Magnets etwas nähert.

dafs beide Stellungen des Inductors, sowohl den Stirnflächen, als auch den Seitenflächen der Pole gegenüber, am vortheilhaftesten sind — aber beide nur für ganz *verschiedene* Zwecke:

In der die Eisenkerne umgebenden Inductionsspirale des Magnetelektromotors entsteht nur dann ein Strom, wenn das magnetische Fluidum der Eisenkerne sich in Bewegung befindet, das ist, wenn dieselben eine Aenderung ihres magnetischen Zustandes erleiden. Um daher die nähere Verhältnisse des Stroms der Spirale dieser Maschine kennen zu lernen, wird es nur nöthig seyn, die magnetischen Veränderungen der Eisenkerne, während einer Rotation vor dem Magneten, näher zu untersuchen, um sodann aus diesen magnetischen Veränderungen auf dem dadurch hervorgerufenen elektrischen Strom zu schliefsen. Die verschiedenen magnetischen Zustände der Eisenkerne während einer Umwälzung des Inductors können aber folgende seyn:

1) ein stationärer magnetischer Zustand derselben,
2) ein plötzliches Uebergehen aus dem einen magnetischen Zustande in den entgegengesetzten;
3) ein Abnehmen, ein plötzliches Verschwinden und ein wieder Zunehmen ihres magnetischen Zustandes.

Diese verschiedenen in einander übergehenden magnetischen Zustände der Eisenkerne lassen sich durch eine schematische Zeichnung anschaulich machen. In Fig. 7. Taf. II., für die Stellung des Inductors den Stirnflächen des Magnets gegenüber und in Fig. 8. Taf. II. für die Stellung desselben den Seitenflächen des Magnets gegenüber, bezeichnen *N* und *S* die Pole des Magnets, *EEEE* das denselben zugekehrte Ende der Eisenkerne in ihren vier Hauptstellungen. Der stationäre Zustand der Eisenkere ist durch das Zeichen der Gleichheit $=$, die Abnahme des Magnetismus ist durch das Zeichen der Convergenz $>$, das gänzliche Aufhören des Magnetismus durch 0, die Zunahme durch das Zeichen der Divergenz $<$ bezeichnet.

1. Sind die Polflächen viel gröfser als der Durchmesser der ihnen gegenüberstehenden Eisenkerne, so bleibt der

magnetische Zustand der Eisenkerne, so lange sie sich innerhalb der Gränzen der Polflächen bewegen, natürlicher Weise stationär; es findet in denselben keine oder nur eine unbedeutende Bewegung oder Aenderung des magnetischen Fluidums statt: während dieser Zeit ist denn also auch *kein Strom* in der Inductionsspirale. Bei der Petrina'schen Construction, Fig. 8., wo die Eisenkerne sich durch einen Bogen von etwa 170° den Magnetschenkelflächen gegenüber bewegen, findet daher diese ganze Zeit hindurch in der Inductionsspirale kein Strom statt. Schon hieraus geht hervor, dafs diese Construction nicht geeignet ist, einen möglichst ununterbrochenen Strom hervorzubringen. Ein Elektromagnet, den Hr. Prof. Petrina mit seiner gröfsern Maschine erregte, trug auch nur 20 Pfund. Ganz dasselbe tritt bei solchen Maschinen ein, deren Eisenkerne vorn mit einer grofsen Eisenplatte versehen sind und vor den Stirnflächen der hohen und enge zusammenstehenden Magnetpole rotiren.

2) Stehen die Schenkel des Magnets sehr nahe zusammen, wie in Fig. 8., so dafs die Eisenkerne in der Stellung *ab* gar nicht aus der sehr kräftigen Influenzsphäre der Magnetpole herauskommen, sondern aus der des Nordpols unmittelbar in die des Südpols übergehen, die Eisenkerne sich also plötzlich aus dem einen magnetischen Zustande in den entgegengesetzten umkehren, ohne inzwischen ihren Magnetismus verloren zu haben, so erleiden sie in der kürzesten Zeit die möglichst stärkste magnetische Veränderung: hier ist denn auch in der Inductionsspirale der stärkste elektrische Strom. Dieses findet bei der Petrina'schen Maschine statt, wo der Durchmesser der Eisenkerne gröfser ist, als der Abstand der Magnetschenkel von einander und der eine Rand des Eisenkerns den einen Schenkel des Magnets schon erreicht, wenn der entgegengesetzte Rand desselben den andern Magnetschenkel noch nicht verlassen hat. Diese Maschine giebt also bei einer Umwälzung des Inductors *nur zweimal* einen sehr starken Strom, aber diese beiden starken Strommomente sind *durch eine lange Pause,*

während die Eisenkerne sich nämlich durch einen Bogen von 170° den Magnetschenkeln gegenüber bewegen, *von einander getrennt;* daher bei dieser Maschine ein sehr unvollkommen ununterbrochener Strom, aber bei einer Umdrehung zweimal ein starker Funken und Erschütterungsschlag, wenn die intermittirende Feder aufgesteckt ist. Ein *Gegenstrom*, veranlafst durch den verschwindenden Magnetismus der Eisenkerne, kommt bei dieser Maschine *gar nicht zu Stande.*

3. Sind die Durchmessser der vor den Stirnflächen der Pole rotirenden Eisenkerne gleich der Höhe der Polflächen des Magnets, wie in Fig. 7., so kommen dieselben nur einen Augenblick den Polflächen mit ihrem ganzen Umfange gegenüber zu stehen und erreichen in diesem Augenblick das Maximum ihres magnetischen Zustandes; etwas vorher ist der Magnetismus in ihnen im Zunehmen, etwas nachher im Abnehmen begriffen: also ein Strom in der Spirale vorhanden. Dieses Verhältnifs ist daher das günstigste zur Erlangung eines möglichst ununterbrochenen Stroms [1]).

Wenn in Fig. 7., E von N nach a hin sich bewegt, so nimmt der Südmagnetismus von E ab: in der Spirale besteht also ein Strom für die ganze Dauer dieser Bewegung des Kerns. In einer gewissen Entfernung vor a wird E von N nicht mehr inducirt, sondern E ist aus dem Bereich der Influenzsphäre von N heraus, E hört hier auf, magnetisch

1) Unbeschadet der guten Wirkung kann die Höhe der Polflächen etwas gröfser seyn, als der Durchmesser der Eisenkerne; der Moment, wo die Eisenkerne dann mit ihrem ganzen Umfange eine kleine Zeit den Magnetpolen gegenüber bleiben und folglich ihr Magnetismus stationär bleibt, fällt mit dem Wechsel der gespaltenen Federn auf den Commutatorhalbscheiben zusammen, wenn man nämlich einen ununterbrochenen gleichgerichteten Strom hervorbringen will. Findet durch diese beiden Umstände ein momentanes Aufhören des Stroms statt — was aber selbst noch zu bezweifeln ist, weil der Magnetismus auch in dem allerweichsten Eisen mit einer gewissen Trägheit entsteht und verschwindet, oder überhaupt sich bewegt, — so ist der dadurch veranlafste schädliche Moment doch nur einfach, weil die beiden ihn veranlassenden Ursachen in der Zeit zusammenfallen.

tisch zu seyn. Der hier völlig verschwindende Magnetismus in *E* erregt also schon etwas vor der Stellung des Inductors in *ab*, einen neuen oder vielmehr verstärkten Strom gleicher Richtung in der Spirale und dieser *Gegenstrom* ist bekanntlich viel stärker, als der primäre Strom, herbeigeführt durch das Magnetischwerden des Eisenkerns.

Geht *E* weiter von *a* nach *S*, so wird *E* nordpolarisch, sein Magnetismus nimmt allmälig zu und erreicht, *S* gerade gegenüber, sein Maximum: in der Spirale besteht daher wieder ein Strom für die ganze Dauer dieser Bewegung. Jetzt hat eine halbe Umwälzung des Inductors stattgehabt, während welcher Zeit der ununterbrochene, zwar nicht in jedem Moment gleichstarke, Strom *eine* Richtung hatte.

Geht *E* weiter von *S* durch *b* nach *N*, so wiederholen sich dieselben Veränderungen des magnetischen Zustandes der Eisenkerne, nur mit Umkehrung der Pole; der ununterbrochene Strom der Spirale hat daher bei dieser zweiten halben Umdrehung des Inductors die entgegengesetzte Richtung, kann aber durch den Commutator ausgewechselt werden.

Ständen die Magnetschenkel und also auch die Eisenkerne sehr weit auseinander, so würden letztere, in der Stellung *ab*, eine längere Zeit so weit von den Magnetpolen entfernt seyn, dafs sie eine längere Zeit hindurch gar keine oder doch nur eine sehr unbedeutende magnetische Einwirkung erlitten; es würde dann also auch in dieser Stellung des Inductors, bei *ab*, eine längere Zeit in der Spirale entweder gar kein oder doch nur ein höchst unbedeutender Strom bestehen. Eine solche Construction des Apparats ist daher auch wieder ebenso ungünstig, wie die, wo die Eisenkerne, wie bei der Petrina'schen Maschine, zu lange den Magnetschenkelflächen gegenüberstehen, wenn man nämlich einen möglichst ununterbrochenen Strom zu erhalten beabsichtigt. Es müssen daher zur Erreichung dieses Zwecks die Schenkel des Magnets und die Inductionsrollen so nahe zusammenstehen, dafs die Eisenkerne in der Stellung *ab nicht zu lange Zeit* aus einer kräftigen Influenz-

sphäre der Pole herauskommen. Der in der Stellung des Inductors bei *ab* entstehende Gegenstrom ist ein momentaner und bedarf zu seiner ganzen Entwicklung nur eines Augenblicks. Für gröfsere Maschinen, mit sehr dicken Inductionsrollen, würde man also viel gewinnen, wenn man die Inductionsrollen dicht nebeneinander und die Axe des Inductors nicht zwischen sie legte, was auf verschiedene Weise leicht bewerkstelligt werden kann.

Der wesentliche Vorzug dieser von H. Stöhrer empfohlenen Construction der Maschine, im Gegensatz zu der Petrina'schen, besteht also darin, dafs in jedem Moment der Umwälzung des Inductors der magnetische Zustand der Eisenkerne sich verändert, dafs das magnetische Fluidum in denselben sich fortwährend in Bewegung befindet, dafs folglich auch in jedem Moment der Umwälzung ein elektrischer Strom in der Inductionsspirale besteht, der *viermal* sein Maximum erreicht, wenn nämlich die Eisenkerne den Magnetpolen gegenüber zu stehen kommen und wenn sie nahe der Stellung bei *ab* ihren Magnetismus ganz verlieren und der Gegenstrom sich bildet, der bei der Petrina'schen Maschine ganz fehlt. Diese Maschine giebt also einen möglichst ununterbrochenen Strom, der bei der Petrina'schen Construction nur höchst unvollkommen erzielt wird, — vorausgesetzt aber, dafs die Maschine zu diesem Zweck auch richtig construirt ist, dafs namentlich ein richtiges Verhältnifs des Durchmessers der Eisenkerne zu der Höhe der Magnetpole und das Verhältnifs dieser Höhe zu dem Abstande der Magnetpole von einander, wie ich es oben angegeben habe, genau berücksichtigt ist. Läfst man da, wo das Maximum der Stromstärke eben eintritt, durch die intermittirende Feder die Schliefsung der Spirale sich öffnen, so entstehen *viermal* kräftige Funken oder kräftige physiologische Wirkungen, wenn der thierische Körper eine Nebenschliefsung bildet. Wie die Petrina'sche Maschine nur *zweimal* ein Oeffnen der Spirale gestattet, weil nur zweimal ein kräftiger Strom in der Spirale zu Stande kommt, so mufs folgerecht bei der von Hrn. Stöhrer empfohlenen

Construction, die intermittirende Feder auch *viermal* auf einen Holzeinsatz treffen, — was bisher weder von Hrn. Oertling oder Hrn. Stöhrer, noch sonst geschehen ist Bei meiner Maschine habe ich schon seit Jahren vier Horneinsätze an der intermittirenden Walze angebracht, von denen jeder den sechsten Theil des Umfangs dieser Walze einnimmt. Fafst man den Inductor unmittelbar mit der Hand und bringt ihn durch eine rasche, kurze Bewegung in die vier Stellungen, wo der Strom am stärksten ist, so sind die vier nach einander folgenden Funken beinahe gleich stark, die Erschütterungen, wenn man mit den Händen die Nebenschliefsung bildet, beinah gleich heftig. Schliefst man die Inductionsspirale durch ein Galvanometer, nachdem man die intermittirende Feder ausgehoben hat, so wird die Magnetnadel stark abgelenkt, wenn man in jeder möglichen Stellung des Inductors, denselben auch nur einen halben Zoll im Kreise vorwärts bewegt. Bei der Petrina'schen Maschine bleibt die Nadel dagegen unverrückt stillstehen, so lange man den Inductor innerhalb des Bogens von etwa 170°, wo die Eisenkerne sich innerhalb der Gränzen der Magnetschenkelflächen befinden, auch noch so kräftig bewegt; — nur beim Wechsel der Pole tritt ein Strom ein. Aus dem Angeführten folgt nun, dafs überall, wo die gleichwirkende Kraft eines hydroelektrischen Stroms durch den eines Magnetelektromotors ersetzt werden soll, die von Hrn. Stöhrer empfohlene Einrichtung der Maschine gewählt werden mufs — dafs man dagegen, wenn es sich blofs darum handelt, mit einem vielleicht nur aus einer Lamelle bestehenden Magneten einen lebhaften Funken und starke physiologische Erschütterungen hervorzurufen, die Petrina'sche Construction mit Vortheil wählen kann. Doch will ich hier nicht unbemerkt lassen, dafs bei der letztgenannten Maschine der Magnet sehr bald an Kraft verliert, weil die Eisenkerne über der Fläche wenigstens eines Magnetschenkels (wenn der Inductor nämlich immer nur nach einer Richtung gedreht wird) von dem Polende, nach dem Bo-

gen des Magneten zu streichen, was demselben auf die Dauer sehr schadet.

Bedarf man eines ungewöhnlich grofsen Stroms, so ist die Einrichtung der Maschine nach J. S. **Woolrich** in Birmingham, der 16 sechs Zoll lange Inductionsrollen *zwischen* den sechs Zoll weit aus einander stehenden Schenkeln von acht Magneten rotiren läfst, gewifs wirksamer und der ganze Bau der Maschine viel einfacher, als die neuere Maschine von Hrn. Stöhrer, bei welcher 6 Inductionsrollen zwischen den Stirnflächen von 6 Magneten rotiren, die sich in zwei und zwei mit den Stirnflächen gegenüberstehen und die Eisenkerne zwischen sich nehmen. Ich habe kürzlich in Lübeck eine solche Stöhrer'sche Maschine gesehen, aber leider ihre Wirkung nicht beobachten können. Ohne mir daher ein Urtheil über dieselbe anmafsen zu wollen, mufs ich doch bemerken, dafs mir die Durchmesser sowohl der Eisenkerne, als auch der Stirnflächen der Magnete *zu klein* erschienen gegen den *Abstand* der einzelnen Magnetschenkel von einander, — so dafs ich der Befürchtung Raum geben mufs, die Eisenkerne möchten in der Stellung, wo sie von den Magneten nicht inducirt werden, wo sich also durch das Verschwinden des Magnetismus in denselben der momentane Gegenstrom in der Spirale bildet, zu lange Zeit hindurch verweilen, wodurch der möglichsten Continuität des Stroms geschadet wird, — ebenso sehr, wie durch die Commutatoreinrichtung dieser Maschine. Wie zusammengedrängt erscheint hiergegen der Woolrich'sche Bau der Maschine, von der ich in Fig. 9. Taf. II. eine schematische Zeichnung im zwölftel Theil der wirklichen Gröfsenverhältnisse herstelle. (Vergl. Journal f. pr. Chem. von Erdmann und Marchand, Bd. 41.)

Abgesehen von der Stärke der Magnete, von dem Masseninhalte der Eisenkerne und des angewandten Kupferdrahtes, welche mir bei beiden Maschinen unbekannt sind, springt der Vorzug des Woolrich'schen Baues vor dem Stöhrer'schen sogleich in die Augen, wenn man allein nur die bei einer Umwälzung des Inductors eintretenden Strom-

maxima der einzelnen Inductionsrollen berücksichtigt. Bei der Stöhrer'schen Maschine mit 6 Magneten und 6 Inductionsrollen tritt, bei einer Umwälzung, in einer jeden Inductionsrolle 12 mal ein Strommaximum ein, nämlich 6 mal ein primärer Strom, wenn die Rolle den Magnetpolen gegenübersteht und 6 mal ein secundärer (Gegen-) Strom, wenn sie von den Magnetpolen entfernt und frei steht; in 6 Inductionsrollen treten also bei einer Umwälzung $6 \times 12 = \mathbf{72}$ *Strommaxima* ein, die aber, wie schon gesagt, in der Zeit weiter auseinander liegen, als gut ist. Bei der Woolrich'schen Maschine, mit 8 Magneten und 16 Inductionsrollen, tritt bei einer Umwälzung in den Inductionsrollen 16 mal ein Strommaximum ein, — also $16 \times 16 = \mathbf{256}$, in der Zeit sehr nahe zusammenliegende *Strommaxima,* — obgleich diese Maschine nur 2 Magnete mehr hat, als die Stöhrer'sche.

Schliefslich empfehle ich eine Einrichtung, die ich zwar nur einmal aber mit erwünschtem Erfolge getroffen habe, zu weitern Untersuchungen. In Berücksichtigung nämlich, dafs der elektrische Strom des Magnetelektromotors nicht nur aus der Einwirkung des bewegten magnetischen Fluidums der Eisenkerne und der des Magnets unmittelbar auf die Drahtspirale resultirt, sondern auch aus der elektrischen und magnetischen (ein von einem elektrischen Strom durchlaufener Kupferdraht zieht Eisenfeilicht an) Einwirkung *einer Spiralwindung auf die andere,* habe ich diese letztere Einwirkung dadurch zu vergröfsern gesucht, dafs ich unmittelbar auf die Eisenkerne eine doppelte Lage Spiralwindungen von einem etwa $\frac{3}{4}$ Linien dicken, übersponnenem Kupferdrahte legte, der sich dann weiter in die Hauptmasse dünnern Drahtes, mit dem er durch Anlöthen verbunden war, fortsetzte. Der entstehende und verschwindende magnetelektrische Strom in den dicken Drahtwindungen wirkt dann in gleichem Sinne mit dem entstehenden und verschwindenden Magnetismus der Eisenkerne ganz bedeutend auf die über ihnen liegende Hauptmasse dünnern Drahtes.

IV. *Ueber die quantitative Bestimmung des Arseniks; von H. Rose.*

Fällung der Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia.

Es ist bekannt, dafs die Arseniksäure sich sehr schwer durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällen läfst. Man kann zwar durch Behandlung mit schweflichter Säure, nach Wöhler's Vorschlag, die Arseniksäure in arsenichte Säure verwandeln, welche sich leichter durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelarsenik verwandeln läfst. Man ist aber immer gezwungen, wenigstens bei genauen Untersuchungen, in dem erhaltenen Schwefelarsenik noch ferner den Schwefel zu bestimmen, um den Gehalt des Arseniks durch den Verlust zu finden, wodurch die Bestimmung der Arseniksäure zeitraubend wird.

Wir kennen indessen jetzt eine Methode, die Arseniksäure fast eben so genau wie die Phosphorsäure ihrer Menge nach bestimmen zu können. Man fällt, nach Levol's Vorschlag, die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia [1]). Man wendet zur Fällung am passendsten, wie bei der Fällung der Phosphorsäure, eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia an, zu welcher man so viel Chlorammonium hinzugefügt hat, dafs Ammoniak in derselben keine Fällung hervorbringt. Ist die arseniksäurehaltige Flüssigkeit sauer, so wird sie mit Ammoniak übersättigt; kohlensaures Ammoniak darf aber dazu nicht angewendet werden.

Die Gegenwart selbst von grofsen Mengen von Salzen, auch von ammoniakalischen, ist von keinem Einflufs auf die Bildung des Niederschlags, und es wird dadurch nichts von ihm aufgelöst. Nur eine sehr grofse Menge von weinsteinsaurem Ammoniak, und auch nur wenn sie sehr lange mit dem Niederschlage in Berührung ist, kann eine aufserordentlich geringe Menge desselben auflösen.

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Reihe. Bd. 17. S. 501.

Man läfst den Niederschlag sich gut absetzen, und längere Zeit, etwa 12 Stunden lang, stehen. Man erwärmt aber das Ganze nicht, wenigstens nicht stark, weil sonst etwas Magnesia aus der überschüssig zugesetzten Magnesiaauflösung gefällt werden könnte. Der Niederschlag wird nicht mit reinem Wasser ausgewaschen, sondern mit Wasser, zu welchem etwas freies Ammoniak hinzugesetzt worden ist, in welchem er unauflöslich ist.

Levol empfiehlt, den Niederschlag zu glühen, wodurch er seinen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert, und sich in arseniksaure Magnesia, $\dot{M}g^2 \overset{\therefore}{A}s$, verwandelt. Hierdurch aber erhält man ein ungenaues Resultat. Denn durch das Ammoniak wird bei erhöhter Temperatur Arseniksäure reducirt, wodurch man einen Gewichtsverlust erhält, der um so bedeutender werden kann, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Ich habe hierüber eine lange Reihe von Versuchen angestellt. Durch sehr gelindes Glühen erhält man nie mehr als 96 Proc., gewöhnlich nur 95, oft nur 93, und auch bisweilen nur 88 Proc. des Arseniks, das in dem Magnesiasalze enthalten war. Auch darf zum Glühen kein Platintiegel, sondern es mufs ein Porcellantiegel angewandt werden, weil die durch das Ammoniak reducirte Arseniksäure das Platin stark angreift.

Den Arsenikgehalt im Magnesiasalze kann man durch das Gewicht des letztern nach zwei Methoden bestimmen. Man filtrirt und wäscht das Salz mit ammoniakhaltigem Wasser auf einem gewogenen Filtrum aus, und trocknet es so lange bei der gewöhnlichen Temperatur über Schwefelsäure, bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Es behält dabei seinen ganzen Wassergehalt und hat dann die Zusammensetzung $\dot{M}g^2 + \bar{N}\bar{H}^4 + \overset{\therefore}{A}s + 12\dot{\bar{H}}$, aus welcher der Gehalt an Arsenik oder Arseniksäure mit Sicherheit berechnet werden kann. Das etwas langweilige Trocknen wird beschleunigt, wenn es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe geschieht, wobei ebenfalls der ganze Wassergehalt im Salze bleibt.

Da aber auch selbst mit Hülfe der Luftpumpe das Trocknen des Salzes langsam von statten geht, so ist es zweckmäfsiger, das Salz bei einer Temperatur von genau 100° C. zu trocknen. Es verliert dadurch seinen Wassergehalt bis auf 1 Atom, und hat dann die Zusammensetzung $\dot{M}g^2 + \dot{N}H^4 + \dddot{A}s + \dot{H}$, aus welcher ebenfalls der Gehalt an Arseniksäure mit Genauigkeit berechnet werden kann.

Durch Behandlung mit Chlorammonium auf die Weise, wie man die Arseniksäure von den Alkalien trennen kann [1]), kann man dieselbe nicht von der Magnesia verjagen, wie ich diefs schon früher bemerkt habe [2]).

Ebenso wenig glückte es, die Arseniksäure aus der arseniksauren Ammoniak-Magnesia auf andere Weise durch reducirende Mittel auszutreiben und zu verflüchtigen, um aus dem Gewichte der Magnesia das des Arseniks berechnen zu können. Sie wurde z. B. drei Stunden in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht. Der Rückstand blieb grau. Er löste sich mit Hinterlassung eines schwärzlichen Pulvers in Chlorwasserstoffsäure auf, das sich aber beim Erhitzen auch auflöste. Die Auflösung gab mit Schwefelwasserstoff einen starken Niederschlag von Schwefelarsenik.

Eine gewogene Menge der arseniksauren Ammoniak-Magnesia wurde, mit Schwefelblumen gemengt, geglüht. Es fand eine bedeutende Gewichtsverminderung statt, die aber aufhörte, als der Versuch einige Male wiederholt wurde. In dem geglühten Rückstande waren noch gelbliche Stellen sichtbar. Er wurde mit oxalsaurem Ammoniak gemengt von Neuem geglüht, wodurch wiederum ein bedeutender Gewichtsverlust stattfand. Der Rückstand wurde dadurch weifs; er konnte aber nicht zu einem bestimmten Gewichte gebracht werden, indem durch jedes neue Glühen ein neuer Verlust entstand. Auch mit einer Mengung von Schwefel und oxalsaurem Ammoniak geglüht, konnte

1) Pogg. Ann. Bd. 73. S. 532.

2) Ebend. Bd. 74. S. 578.

nach 14maligem Glühen kein constantes Gewicht erhalten werden. Wurde der Rückstand darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so entstand in der Lösung durch Schwefelwasserstoff eine Fällung von Schwefelarsenik. — Aehnliche Erscheinungen fanden statt, als die arseniksaure Ammoniak-Magnesia mit oxalsaurem Ammoniak allein geglüht wurde.

Ist in der zu untersuchenden Flüssigkeit arsenichte Säure, so mufs diese in Arseniksäure verwandelt werden, wenn das Arsenik aus dem Magnesiasalze berechnet werden soll. Diese Verwandlung geschieht, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, dadurch am besten, dafs man zu derselben Chlorwasserstoffsäure und darauf nach und nach in kleinen Mengen chlorsaures Kali hinzufügt. Man darf aber das Ganze nur höchst gelinde so lange erwärmen, bis der Geruch nach freiem Chlor so ziemlich verschwunden ist. Dasselbe mufs auch bei Anwendung von Königswasser geschehen. Man mufs sich hüten, die Flüssigkeit stark zu erhitzen, oder gar zu kochen, weil dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge von Arsenik als Chlorarsenik sich verflüchtigen kann. Ebenso wenig darf man eine sehr verdünnte Auflösung, sie mag arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, durch Abdampfen concentriren, wenn sie zugleich Chlorwasserstoffsäure enthält. Es ist aber auch ein Concentriren gar nicht nöthig, da sowohl durch Schwefelwasserstoffgas die arsenichte Säure, als durch Magnesiaauflösungen und Ammoniak die Arseniksäure in sehr verdünnten Auflösungen gefällt werden können.

Um den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, der bei diesen Bestimmungen des Arseniks erreicht werden kann, hat Hr. Weber folgende Versuche angestellt.

0,944 Grm. der arsenichten Säure durch Königswasser oxydirt, die Auflösung auf die beschriebene Weise als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt, gaben 1,810 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes. 0,944 Grm. $\dddot{\text{As}}$ entsprechen 1,822 Grm. $\dot{\text{Mg}}^2 + \dot{\text{N}}\text{H}^4 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{As}} + \dot{\text{H}}$. Wurde der Nie-

derschlag geglüht, so gab er nur 1,422 Grm. $\dot{M}g^2 \overset{\therefore}{A}s$; er hätte aber, wenn nichts von der Arseniksäure sich reducirt und verflüchtigt hätte, 1,488 Grm. geben müssen.

In einem anderen Versuche wurden durch 0,845 Grm. arsenichter Säure 1,613 Grm. bei 100° C. getrockneter $\dot{M}g^2 + \dot{N}H^4 + \overset{\therefore}{A}s + \dot{H}$ erhalten; der Rechnung nach hätten 1,627 Grm. erhalten werden müssen.

Bei einem dritten Versuch wurden durch 1,128 Grm. arsenichter Säure 3,295 Grm. unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneter $\dot{M}g^2 + \dot{N}H^4 + \overset{\therefore}{A}s + 12 \dot{H}$ erhalten. Jene Menge der arsenichten Säure entspricht aber 3,302 Grm. des Salzes.

Hat man die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas von andern Metalloxyden getrennt und als Schwefelarsenik gefällt, so kann man in diesem den Arsenikgehalt am leichtesten auf folgende Weise bestimmen. Man oxydirt das erhaltene Schwefelarsenik, ohne es vorher seiner Menge nach bestimmt zu haben, durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali, oder durch Königswasser. Es ist nicht einmal nöthig, ein gewogenes Filtrum zum Aufsammeln des Schwefelarseniks anzuwenden; die Oxydation desselben kann selbst mit dem Filtrum geschehen. Man filtrirt die Auflösung von dem ungelösten Schwefel und dem Papiere des Filtrums ab, und fällt die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia. Es ist hierbei nothwendig, dafs alles Arsenik des Schwefelarseniks zu Arseniksäure oxydirt worden sey; die Digestion des Schwefelarseniks mit den oxydirenden Säuren mufs daher bei gelinder Wärme geschehen, aber in grofsen Gefäfsen, damit nicht etwas Arsenik als Chlorid verflüchtigt werde.

Bestimmung der arsenichten Säure durch Goldauflösung.

Ist in einer Auflösung nur arsenichte Säure, nicht Arseniksäure enthalten, so kann die Menge derselben sehr

genau durch eine Goldauflösung bestimmt werden, aus welcher durch die arsenichte Säure Gold reducirt wird. Man wendet aber nicht eine Auflösung von Goldchlorid an, sondern die von Goldchlorid-Natrium oder Ammonium. Die Auflösung darf keine Salpetersäure enthalten; ein selbst grofser Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure ist aber ohne Nachtheil. Hat man eine feste Verbindung zu untersuchen, die arsenichte Säure enthält, so wird diese in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und dann die Goldauflösung hinzugefügt. Man läfst dann das Ganze mehrere Tage hindurch stehen, sehr verdünnte Auflösungen an einem sehr mäfsig erwärmten Ort. — Das reducirte Gold, das zum Theil krystallinisch sich ausscheidet, und immer von goldgelber Farbe ist, setzt sich sehr langsam an die Wände des Becherglases an, und ist bisweilen sehr schwer von demselben mechanisch abzunehmen, wenn sie nicht sehr glatt, sondern durch einen längeren Gebrauch etwas rauh geworden sind. Es ist anzurathen, die von dem Golde abfiltrirte Flüssigkeit noch einige Zeit aufzubewahren; denn da die Ausscheidung des Goldes sehr langsam geschieht, so reducirt sich oft in der filtrirten Flüssigkeit noch eine geringe Menge desselben, welche bestimmt werden mufs.

Aus der Menge des reducirten Goldes wird die Menge der arsenichten Säure, die hier bis zu Arseniksäure oxydirt worden ist, berechnet.

Diese Methode giebt ein sehr genaues Resultat. 3,478 Grm. der arsenichten Säure in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gaben mit Goldchloridnatrium-Auflösung versetzt, 4,621 Grm. metallisches Gold. Der Berechnung nach hätten 4,647 Grm. erhalten werden müssen.

Da die Arseniksäure in ihren Auflösungen durch schweflichte Säure zu arsenichter Säure reducirt werden kann, so kann auch diese ihrer Menge nach durch eine Goldauflösung bestimmt werden.

Abscheidung der Arseniksäure durch Eisenoxyd nach der Methode von Berthier.

Dieselbe Methode, welche Berthier zur Abscheidung der Phosphorsäure vorgeschlagen hat, wendet er auch zur Abscheidung der Arseniksäure an. Aber die Nachtheile, welche die Bestimmung der Phosphorsäure nach Berthiers Methode hat, auf welche ich vor Kurzem aufmerksam gemacht habe [1]) hat auch die der Bestimmung der Arseniksäure. Aufserdem hat diese aber noch andere, welche bei jener nicht stattfinden. Denn da in der Auflösung, aus welcher die Arseniksäure gefällt worden war, Ammoniak und ammoniakalische Salze enthalten waren, so können diese nicht vollständig ausgewaschen werden, da beim letzten Auswaschen das Waschwasser arseniksaures Eisenoxyd auflöst. Wenn aber das Ganze nach dem Trocknen, selbst auch vorsichtig geglüht wird, so wird durch das Ammoniak Arseniksäure reducirt und verflüchtigt.

Dieselbe Modification der Berthier'schen Methode, die v. Kobell bei der Abscheidung der Phosphorsäure eingeführt hat, hat er auch bei der der Arseniksäure vorgeschlagen. Statt mit Ammoniak fällt er das arseniksaure Eisenoxyd mit Ueberschufs an Eisenoxyd in der Kälte mit kohlensaurer Baryterde.

Abscheidung der Arseniksäure durchs Schmelzen der arseniksauren Verbindungen mit kohlensaurem Alkali.

Wie die Phosphorsäure, so kann auch die Arseniksäure von sehr vielen Basen, namentlich von Metalloxyden, durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden. In sehr vielen Fällen bewirkt man dadurch eine vollkommne Trennung, die oft durchaus nicht vollkommen erfolgen würde, wenn man die Lösung der arseniksauren Metalloxyde in einer Säure mit einem Uebermaafs einer Lösung eines kohlensauren Alkali's fällte.

Manche Metalloxyde und Erden geben in ihrer Verbin-

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 225.

dung mit Arseniksäure mit kohlensaurem Natron eine mehr oder weniger leicht schmelzbare Masse. Die vollständige Zersetzung erfolgt aber nur, wenn das Ganze in einem vollkommnen Flufs gewesen ist.

Selbst die arseniksaure Kalkerde läfst sich durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ganz vollständig zersetzen, während bekanntlich bei der phosphorsauren Kalkerde diefs nicht der Fall ist. Mit kohlensaurem Natron gemengt, schmilzt sie nicht ordentlich, sondern sintert kaum zusammen, selbst wenn die Menge des kohlensauren Natrons aufserordentlich grofs ist, und das Glühen sehr lange fortgesetzt wird. Wendet man aber ein Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali nach gleichen Atomgewichten an, so schmilzt die Masse aufserordentlich leicht, und die Zersetzung ist eine ganz vollständige.

Aber diese Methode der Zersetzung ist wegen der Materie der Gefäfse, die man anzuwenden gezwungen ist, nicht gut ausführbar. Wendet man einen kleinen Porcellantiegel an, so wird aus demselben durch die Einwirkung des schmelzenden Alkali's zu viel Kieselsärre und Thonerde aufgenommen; die Glasur wird fast ganz aufgelöst. Nimmt man statt dessen einen Platintiegel, so wird das Platin durch die gemeinschaftliche Einwirkung des arseniksauren Alkali's und der Gase der Spirituslampe so stark angegriffen, dafs es bisweilen durch das Glühen durchlöchert werden kann. Man vermindert zwar die Gefahr, den Platintiegel zu verderben, wenn man dem kohlensauren Alkali etwas salpetersaures Alkali beimengt, wodurch die Masse auch schmelzbarer wird, aber es ist in jedem Falle diese Methode nur anzuwenden, wenn sehr wenig Arseniksäure in der zu untersuchenden Verbindung enthalten war.

Trennung der Arseniksäure aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure und Alkohol.

Ich habe vor einiger Zeit ausführlich die Versuche beschrieben, die Phosphorsäure von allen Basen durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol bei einem Zusatze

von schwefelsaurem Ammoniak zu trennen [1]). Sie haben fast alle ein sehr ungünstiges Resultat gegeben. Nur die Zersetzung der phosphorsauren Magnesia gelang auf die angeführte Weise.

Auch die arseniksaure Magnesia läfst sich vollständig nach der beschriebenen Methode zerlegen. Hr. Weber zersetzte 1,030 Grm. $\dot{M}g^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ mit concentrirter Schwefelsäure bei ganz gelinder Temperatur, und fügte darauf schwefelsaures Ammoniak hinzu, worauf so lange erhitzt wurde, bis der Ueberschufs von Schwefelsäure sich verflüchtigt hatte. Nach dem Erkalten löste er die Masse unter gelinder Erwärmung in möglichst wenigem Wasser auf, und setzte darauf starken Alkohol hinzu. Nachdem die schwefelsaure Magnesia sich abgesetzt hatte, brachte Aether keine Trübung in der geklärten Flüssigkeit hervor. Der mit Alkohol gut ausgewaschene Niederschlag wog nach dem Glühen und dem Verjagen des ammonikalischen Salzes 0,799 Grm. Er löste sich in heifsem Wasser bis auf eine sehr geringe Menge von Magnesia auf, wie diefs immer bei der schwefelsauren Magnesia der Fall ist, wenn sie sehr stark geglüht worden ist. — 1,030 Grm. $\dot{M}g^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ entsprechen gerade 0,799 Grm. schwefelsaurer Magnesia.

Trennung der Arseniksäure von den Basen vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers.

Die Methode, durch welche es mir endlich gelang, die Phosphorsäure von fast allen Basen so zu trennen, dafs man diese für sich untersuchen kann, ohne zu befürchten, dafs sie noch gröfsere oder geringere Mengen von Phosphorsäure zurückhalten, die Methode nämlich, vermittelst Auflösung in Salpetersäure und Zusetzen von metallischem Quecksilber die Säure als phosphorsaures Quecksilberoxydul abzuscheiden [1]), kann mit demselben günstigen Erfolge auch bei den Verbindungen der Arseniksäure angewandt werden.

1) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 5.
2) Ebend. Bd. 76, S. 252.

Ich habe diese Methode so ausführlich beschrieben, dafs ich mich hier nur auf diese meine frühere Beschreibung zu beziehen brauche. Aber in dem in Wasser unlöslichen Rückstand, der die ganze Menge der Arseniksäure, an Quecksilberoxydul gebunden, enthält, gemengt mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber, kann nicht, wie dort die Phosphorsäure, auf eine ähnliche Weise die Arseniksäure bestimmt werden. Denn es ist aus oben angeführten Gründen nicht möglich, das Ungelöste mit kohlensaurem Natron zu schmelzen, um die Arseniksäure an das Alkali zu binden, ohne nicht entweder vom Porcellantiegel Kieselerde und Thonerde aufzulösen, oder den Platintiegel zu verderben.

Bestimmung der Arseniksäure durch Bleioxyd.

Wenn Arseniksäure allein im Wasser gelöst, ihrer Menge nach gefunden werden soll, so kann diefs schneller, als wenn man sie als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmen will, auf die bekannte Weise geschehen, dafs man die Auflösung mit einer gewogenen Menge von frisch geglühtem Bleioxyd abdampft und den Rückstand glüht. Man erhält dadurch ein sehr genaues Resultat. Aufser Salpetersäure und einige andere Säuren, die durchs Glühen vom Bleioxyd leicht ganz verjagt werden können, dürfen nicht andere flüchtige Substanzen in der Auflösung enthalten seyn, namentlich nicht ammoniakalische Salze, die nicht vom arseniksaurem Bleioxyd verflüchtigt werden können, ohne nicht die Arseniksäure zum Theil zu reduciren.

Arsenichte Säure wird durchs Glühen mit salpetersaurem Bleioxyd vollständig und ohne Verlust in Arseniksäure verwandelt.

1,310 Grm. arsenichter Säure, mit Salpetersäure oxydirt, die Auflösung mit 7,006 Grm. geglühtem Bleioxyd abgedampft, gab einen Rückstand, der nach dem Glühen 8,518 Grm. wog. Durch längeres und stärkeres Glühen veränderte er sein Gewicht nicht. 1,512 Grm. Arseniksäure entsprechen 1,302 Grm. arsenichter Säure.

Trennung des Arseniks vom Zinn.

Levol hat in neueren Zeiten eine Methode der Trennung bekannt gemacht, die nur den Nachtheil hat, daſs man das Arsenik nicht mit einem Male, sondern durch mehrere Operationen erhält [1]).

Er gründet seine Methode auf die Thatsache, daſs wenn man eine Legirung beider Metalle mit Salpetersäure kocht, der ganze Arsenikgehalt beim Zinnoxyd als arseniksaures Zinnoxyd zurückgehalten wird, wenn der Gehalt des Arseniks in der Legirung nicht mehr als 5 Proc. beträgt. Ist der Arsenikgehalt in der Legirung gröſser, und überschreitet er 8 Proc., so wird dieser Ueberschuſs von der Salpetersäure aufgenommen, und kann auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden. In dem ungelösten arseniksauren Zinnoxyd wird die Menge des Arseniks bestimmt, indem man es durch Wasserstoffgas reducirt, wodurch ein Theil des Arseniks metallisch sublimirt, und eine Legirung von Zinn mit wenig Arsenik erhalten wird, die bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure neben Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas entwickelt, und einen festen Arsenikwasserstoff ungelöst zurückläſst, in welchen man die Mengen des Arseniks bestimmen muſs.

Ich habe diese Methode von Levol nicht geprüft, und weiſs daher nicht, ob die erhaltenen Resultate bei der mühsamen Untersuchung hinreichend genau sind.

Statt dieser Methode der Trennung des Arseniks vom Zinn kann man sich anderer bedienen, welche ein schnelleres und zugleich auch wohl ein genaueres Resultat geben.

Soll eine Verbindung von Zinn und Arsenik im metallischen Zustande untersucht werden, so mengt man die möglichst fein zertheilte Legirung in einem nicht zu kleinen Porcellantiegel mit 5 Theilen trocknem kohlensaurem Natron und eben so vielem Schwefel innig zusammen, und schmelzt das Gemenge bei einer nicht zu starken Hitze über der Spirituslampe. Hat es eine tief dunkelbraune Farbe an-

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Reihe. Bd. 16. S. 493.

angenommen, und schäumt es nicht mehr, so giebt man eine starke Glühhitze, und unterhält dieselbe so lange, bis die ganze Masse ganz dünnflüssig geworden ist, und keine Blasen mehr wirft. Nach dem Erkalten weicht man sie in heiſsem Wasser auf. Der Porcellantiegel wird hierbei nicht angegriffen. Die Masse ist vollständig im Wasser löslich; bisweilen bleibt jedoch ein sehr geringer schwarzer, aus Schwefeleisen bestehender Rückstand, dessen Eisen theils in der Legirung enthalten war, theils auch durch das Feilen in die Masse gekommen seyn konnte. Man kann diese Spur von Schwefeleisen abfiltriren; es läſst sich oft selbst mit reinem Wasser aussüſsen. Nach dem Auswaschen verwandelt es sich durchs Glühen in Eisenoxyd, aus welchem man den Eisengehalt berechnen, und von dem Gewichte der Legirung abziehen kann. Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer groſsen Menge von Wasser verdünnt, und vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch ein voluminöser röthlich brauner Niederschlag von Schwefelzinn und Schwefelarsenik entsteht. Man erwärmt das Ganze bei sehr gelinder Hitze so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, und filtrirt den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum. Man süſst ihn zuerst mit Wasser aus, das man mit einer sehr geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt, und zuletzt mit reinem Wasser. Darauf trocknet man ihn, bis er ein geringes Volumen einnimmt, und erwärmt ihn dann im Platintiegel bei 100° C. so lange, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Hat man zum Fällen der Schwefelmetalle verdünnte Schwefelsäure angewandt, so ist der Niederschlag bei weitem voluminöser, das Trocknen desselben ist mit einem groſsen Zeitverlust verknüpft; auch wird das Filtrum weit stärker von der Schwefelsäure als von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

Nach dem Trocknen und Wägen der Schwefelmetalle bringt man einen Theil derselben in eine gewogene, auf beiden Seiten mit Röhren von verschiedenem Durchmesser

versehene Glaskugel. Der der einen kann klein seyn, der der andern mufs einen Viertelzoll grofs seyn, um nicht verstopft zu werden. Man bestimmt darauf das Gewicht derselben mit den Schwefelmetallen, biegt dann das weite Glasrohr der Kugelröhre zu einem rechten oder vielmehr etwas stumpfen Winkel, und führt den gebogenen Theil in Ammoniakflüssigkeit, welche in einem Glas oder besser in einem Glaskolben enthalten ist. Man bringt darauf die Kugelröhre mit einem Apparat in Verbindung, in welchem Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, das zum Trocknen durch eine Röhre von Chlorcalcium streicht.

Wenn der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoffgas angefüllt ist, so erwärmt man die Kugel zuerst gelinde, und nach und nach stärker. Es sublimirt sich Schwefelarsenik und Schwefel, die man beide durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Ammoniakflüssigkeit zu treiben mufs. Das Schwefelarsenik wird in dem Ammoniak aufgelöst; der Schwefel aber, wenn er als Dampf oder als flüssiger Schwefel mit dem Ammoniak in Berührung kommt, scheidet sich aus, wird jedoch in dem Maafse, als das Ammoniak vom Schwefelwasserstoffgas in Schwefelammonium verwandelt wird, ebenfalls gelöst. Man fährt mit dem Erhitzen der Schwefelmetalle und mit dem Darüberleiten des Gases so lange fort, als sich noch ein Anflug von einem gelben Sublimate bildet. Um diefs gut beurtheilen zu können, treibt man das in der Glasröhre befindliche Sublimat nach dem Kolben zu und erhitzt darauf die Kugel etwas minder stark; zeigt sich dann kein neuer Anflug, so ist die Operation beendet. Man darf die Kugel hierbei deshalb nicht stark erhitzen, weil bei zu starker Glühhitze das Schwefelwasserstoffgas selbst zum Theil zersetzt und Schwefel abgeschieden wird, dessen Absetzen zu der Vermuthung Veranlassung geben kann, dafs die Operation noch nicht beendet sey.

Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates schneidet man die Glasröhre, in welcher ein Theil von dem Sublimate enthalten ist, nicht weit von der Kugel ab. Das

in der Röhre Enthaltene läfst sich nicht durch Abspülen oder durch mechanische Mittel vom Glase trennen; man zerschneidet daher die Röhre in mehrere Stücke und legt sie in eine Auflösung von Kalihydrat. Wenn man sie damit erwärmt, wird das Sublimat mit der gröfsten Leichtigkeit aufgelöst. Nach dem Abspülen der Glasröhren vereinigt man die Flüssigkeit mit der im Kolben befindlichen Ammoniakflüssigkeit, und übersättigt das Ganze vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure. Ohne den entstandenen Niederschlag abzufiltriren, setzt man chlorsaures Kali nach und nach hinzu, und erwärmt sehr gelinde. Das Arsenik oxydirt sich zu Arseniksäure; der gröfste Theil des Schwefels bleibt aber ungelöst. Wenn man sieht, dafs das nicht Oxydirte Schwefel ist, und kein Arsenik mehr enthält, so wird es abfiltrirt. Man übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt in ihr nach der oben beschriebenen Methode arseniksaure Ammoniak-Magnesia, die man bei 100° C. trocknet, und aus deren Gewicht man den Arsenikgehalt berechnet.

Der in der Kugel enthaltene Rückstand ist von schwarzer Farbe und besteht aus Schwefelzinn. Aus dem Gewichte läfst sich der Zinngehalt nicht berechnen, da in ihm immer mehr Schwefel enthalten ist, als die Verbindung Sn S enthält. Man schüttet das Schwefelmetall daher aus der Kugel in einen kleinen tarirten Porcellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure, und verwandelt es durch vorsichtiges Rösten in Zinnoxyd.

Aus den aus einem Theile der Schwefelmetalle erhaltenen Mengen von Arsenik und Zinn berechnet man die in der ganzen Menge derselben.

Diese Methode giebt, wenn sie nur einigermafsen mit Sorgfalt ausgeführt wird, sehr genaue Resultate.

Elsner suchte die Trennung des Zinns vom Arsenik auf die Weise zu bewerkstelligen, dafs er in der Auflösung beider Metalle dieselben durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelte, welche er aber mit Wasserstoffgas zu behandeln vorschlug. Dadurch werden

jedoch beide zum Theil reducirt, und das rückständige Zinn enthält Arsenik, das durch bloſse Erhitzung aus demselben nicht verflüchtigt werden kann.

Wollte man eine Legirung von Zinn und Arsenik unmittelbar mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, um beide Metalle in Schwefelmetalle zu verwandeln, die durchs Erhitzen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas getrennt werden können, so würde man seinen Zweck nur sehr unvollständig erreichen, weil die Verwandlung der Metalle in Schwefelmetalle nur unvollkommen von statten geht.

Hat man indessen die beiden Metalle im oxydirten Zustande, so geht es sehr gut an, die Oxyde auf dieselbe Art, wie die Schwefelmetalle in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas zu erhitzen. Diese Methode giebt dieselben genauen Resultate, wie wenn man die Metalle erst in Schwefelmetalle verwandelt.

Man kann deshalb auch die Legirung von Arsenik und Zinn, statt sie mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen, vorsichtig im fein zertheilten Zustande mit Salpetersäure übergieſsen, um sie zu oxydiren. Man thut dieſs am besten in einem gröſseren Porcellantiegel, der ungefähr 6 Loth Wasser fassen kann, in welchem man die feinzertheilte Legirung mit Salpetersäure tropfenweiſs übergieſst, während man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt hält. Man fährt mit dem allmäligen Zutröpfeln der Säure fort, bis die heftige Einwirkung vorüber ist, und die Legirung sich in ein trocknes weiſses Pulver verwandelt hat. Man setzt dann zur vollständigen Oxydation noch mehr Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze in einem Wasserbade bis zur Trockniſs ein. Die trockne Oxyde bringt man in einen kleinen tarirten Platintiegel, spült den Porcellantiegel mit Wasser sorgfältig aus, dampft wiederum im Wasserbade ein, und trocknet sie im Luftbade bei 100° C. so lange, bis sie ihr Gewicht nicht mehr verändern. Man bringt dann eine gewogene Menge in eine Kugelröhre von der oben beschriebenen

Einrichtung, und behandelt sie mit Schwefelwasserstoffgas ganz auf dieselbe Weise, wie diefs oben bei den Schwefelmetallen gezeigt worden ist.

Die Resultate, die Hr. Weber durch Anwendung dieser Methoden erhalten sind folgende:

Es wurde eine Legirung von viel Zinn mit wenig Arsenik zusammengesetzt. Sie hatte ganz krystallinischen Bruch, und veränderte sich im fein zertheilten Zustand in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, bis zum Glühen erhitzt, gar nicht. Durchs Glühen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas nahm sie nur unbedeutend an Gewicht zu.

Ein Theil der Legirung wurde durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel in Schwefelmetalle verwandelt, und diese auf die oben beschriebene Methode zerlegt. Es wurde das Resultat I. erhalten.

Ein zweiter Theil der Legirung wurde durch Salpetersäure oxydirt, und die oxydirte Masse, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, gab das Resultat II.

	I.	II.
Arsenik	5,49	5,41
Zinn	93,92	94,47
	99,41	99,88.

Die Resultate weichen nur hinsichtlich des Zinngehalts um etwas von einander ab [1]).

Wenn man bei der Trennung des Zinns vom Arsenik nur die Menge des erstern Metalls unmittelbar, und die des Arseniks durch den Verlust bestimmen will, so kann diefs vermittelst Cyankaliums geschehen, dessen sich schon Will und andere zur Trennung des Arseniks bedient haben. Die Legirung wird auf die so eben beschriebene Weise durch Salpetersäure oxydirt, die trocknen Oxyde

1) Nachdem diese Versuche schon vor längerer Zeit vollendet waren, ersah ich, dafs neulich Ebelmen eine ähnliche Methode zur Trennung des Zinns vom Arsenik vorgeschlagen hat (Ann. de Chim. et de Phys. 3te Reihe. Bd. 25, S. 100.)

in einen kleinen Porcellantiegel gebracht, und der Rückstand in dem gröfsern Tiegel mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgespült, worauf man wiederum im Wasserbade das Ganze in dem kleinen Tiegel bis zur Trocknifs abdampft. Die trockne Masse mengt man mit gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und von Cyankalium, und schmelzt das Gemenge, wodurch das reducirte Arsenik verflüchtigt wird. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so hinterläfst sie einen grauen Rückstand ungelöst. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, entwickelt eine grofse Menge von Cyanwasserstoffsäure und giebt einen starken Niederschlag von Zinnoxyd. Man leitet durch die zinnoxydhaltige Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, wodurch alles Zinn als Schwefelzinn ausgeschieden wird.

Der graue Rückstand, der aus metallischem und oxydirtem Zinn besteht, wird mit Salpetersäure erhitzt, und dadurch oxydirt. Durch nachherige Erhitzung mit Chlorwasserstoffsäure wird er in Wasser nicht löslich, weil, wegen des Schmelzens mit kohlensaurem Natron, diejenige Modification des Zinnoxyds entstanden ist, welche der Einwirkung fast aller Reagentien widersteht, und nur durch eine lange Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in Schwefelzinn verwandelt werden kann [1]). Man verdünnt daher das Ganze mit Wasser und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurch. Die beiden erhaltenen Niederschläge, welche übrigens nicht gelb, sondern rothbraun aussehen, werden gemeinschaftlich filtrirt und nach dem Auswaschen und Trocknen beim Zutritt der Luft in Zinnoxyd verwandelt. Wenn die Menge des erhaltenen Schwefelzinns bedeutend und dasselbe sehr voluminös ist, so thut man oft gut, nach dem Glühen des Schwefelzinns dasselbe mit etwas Salpetersäure zu befeuchten, und dann vorsichtig und unter Zusetzen von etwas kohlensaurem Ammoniak mit dem Glühen fortzufahren.

Man erhält nach dieser Methode zwar ein Zinnoxyd, das ganz arsenikfrei ist; da aber das Schmelzen wegen der

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 23.

Anwesenheit des Arseniks nicht füglich in einem Platintiegel geschehen kann, sondern in einem Porcellantiegel vorgenommen werden mufs, so wird dieser, selbst wenn er von Berliner Porcellan ist, etwas angegriffen. Nur diefs ist der Grund, weshalb man etwas Zinnoxyd mehr erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Denn das Zinnoxyd enthält etwas von der Porcellanmasse, von welcher es nicht getrennt werden kann, da es sich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflösen läfst. Es kann indessen beim vorsichtigen Schmelzen die Menge dieser Verunreinigung nur sehr gering seyn, und dann oft weit weniger als ein Procent betragen, so dafs diese Methode dennoch in einigen Fällen schon der Leichtigkeit wegen, mit welcher sie auszuführen ist, angewandt werden kann.

Hr. Weber erhielt aus 1,543 Grm. der oben erwähnten Legirung von Zinn und Arsenik nach dieser Methode 1,471 Grm. Zinnoxyd. Diefs sind 95,31 Proc. Zinn in der Legirung, die nach den oben erwähnten Untersuchungen etwas weniger davon enthielt. Aber das erhaltene Zinnoxyd war mit etwas Porcellanmasse verunreinigt.

Das Arsenik kann aus dem Verluste auch durch folgende leichtere Methode gefunden werden. Man verwandelt beide Metalle in Schwefelmetalle, entweder durchs Schmelzen der Metalle oder ihrer Oxyde mit kohlensaurem Natron und Schwefel, oder indem man durch die saure Auflösung der aufgelösten Oxyde Schwefelwasserstoffgas leitet. Der getrocknete Niederschlag der Schwefelmetalle wird in einem mit einem Porcellandeckel bedeckten Porcellantiegel zuerst einer geringen und darauf einer stärkeren Hitze, welche bis zur Rothgluht gesteigert werden mufs, ausgesetzt. Dadurch verflüchtigt sich das Schwefelarsenik vollständig, und es bleibt schwarzes Schwefelzinn zurück, welches man durchs Erhitzen an der Luft in Zinnoxyd verwandelt. Das Resultat, das man nach dieser Methode erhält, ist ein genaueres, als das durchs Cyankalium erhaltene.

Hat man nach irgend einer Methode das Zinn vom Ar-

senik getrennt, so ist es rathsam, das erhaltene Zinnoxyd nach dem Wägen auf einen Arsenikgehalt zu untersuchen. Diefs geschieht am besten auf die Weise, dafs man einen Theil des Zinnoxyds mit etwas kohlensaurem Natron und Cyankalium in einem Agatmörser zusammenreibt, und das Gemenge in einer Glasröhre von etwas schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, durch die Flamme der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge mit der Vorsicht schmelzt, dafs das entweichende Wasser nicht an die glühende Stelle zurückfliefsen, und das Glas sprengen kann. Enthält das Zinnoxyd auch nur die geringsten Mengen von Arsenik, so zeigt sich an der kalten Stelle der Glasröhre ein metallischer Spiegel von Arsenik. Wenn man indessen nach den angegebenen Methoden mit Vorsicht das Zinn vom Arsenik getrennt hat, so wird man es vollkommen frei von jeder Spur von Arsenik finden.

Andere Methoden, die Trennung des Zinns vom Arsenik zu bewerkstelligen, geben keine genauen Resultate. Es ist schon oben angeführt worden, dafs eine Trennung beider Metalle vermittelst Salpetersäure nicht gelingt, indem das entstandene Zinnoxyd oft einen Theil, oft die ganze Menge des Arseniks der Legirung enthalten kann. Aber auch, wenn man beide Metalle in Königswasser auflöst, die Auflösung mit einer grofsen Menge von Wasser (dem 50fachen Volumen) verdünnt, und das aufgelöste Zinnoxyd durch Schwefelsäure zu fällen sucht, so erhält der Niederschlag des schwefelsauren Zinnoxyds eine grofse Menge von Arsenik. Es geht auch nicht an, aus der Auflösung beider Metalle in Königswasser das Zinnoxyd durch kohlensaure Kalkerde zu fällen, selbst bei einem grofsen Zusatz von Chlorammonium, welches sonst auf die vollständige Fällung des Zinnoxyds durch kohlensaure Kalkerde nicht hinderlich einwirkt, wohl aber die Fällung der arseniksauren und arsenichtsauren Kalkerde verhindert. Das gefällte Zinnoxyd enthält dessen ungeachtet eine, wiewohl geringe, Menge von Arsenik. Ebenso wenig glückt auch die Trennung beider Metalle durch kohlensaure Baryterde.

Trennung des Arseniks vom Antimon.

Während das Arsenik vom Zinn durchs Erhitzen beim Ausschlufs der Luft nicht getrennt werden kann, kann das Arsenik vom Antimon vollständig verjagt werden. Die Trennung kann am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bewerkstelligt werden. Das Antimon ist aber vielleicht das einzige Metall, von welchem durch blofse Erhitzung die ganze Menge des Arseniks abgetrieben werden kann.

Sind indessen Arsenik und Antimon in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit andern Substanzen verbunden, so pflegte ich früher die Trennung auf die Weise zu bewirken, dafs ich die Metalle in Schwefelmetalle verwandelte, und diese in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzte, wodurch metallisches Antimon zurückbleibt, während das Arsenik, theils als Metall, theils als Schwefelverbindung sich verflüchtigt [1]). Wenn in einem andern Theile der getrockneten Schwefelmetalle die Menge des Schwefels bestimmt worden war, so konnte die der beiden Metalle berechnet werden.

Bei der Erhitzung der Schwefelmetalle in Wasserstoffgas ist es nicht zu verhindern, dafs mit den Dämpfen des Arseniks und des Schwefelarseniks etwas Antimon sich verflüchtigt, das als Antimonwasserstoffgas entweicht. Es ist aber nöthig, die Schwefelmetalle in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu erhitzen, weil bei einer Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon, das flüchtiger als metallisches Antimon ist, mit dem Schwefelarsenik davon geht.

Da Schwefelantimon, sowohl das, welches der antimonichten Säure, als auch das, welches der Antimonsäure entspricht, durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, besonders bei Anwendung einer ganz geringen Hitze zersetzt wird; die den beiden Säuren des Arseniks entsprechenden

1) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 461.

Schwefelverbindungen hingegen hartnäckig der Einwirkung der concentrirtesten Chlorwasserstoffsäure auch bei erhöhter Temperatur widerstehen, so kann man Antimon und Arsenik auch auf die Weise trennen, dafs man beide Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, und diese in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst. Man läfst diese Säure erst kalt einwirken, darauf aber unterstützt man die Einwirkung durch eine gelinde Hitze. Der Kolben mufs geräumig seyn, damit durch das Erhitzen nicht Chlorantimon sich verflüchtigen kann. Wenn das Schwefelarsenik von rein gelber Farbe zurückgeblieben ist, setzt man Weinsteinsäure und Wasser hinzu, um dasselbe filtriren und aussüfsen zu können. Aus der Auflösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas.

Das Schwefelarsenik braucht in den meisten Fällen nicht gewogen zu werden. Wenn das Schwefelantimon nicht gerade der antimonichten Säure analog zusammengesetzt war, so hinterläfst es bei seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure Schwefel, wodurch das Gewicht des Schwefelarseniks vermehrt wird. Man behandelt daher am besten das Schwefelarsenik mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, um die entstandene Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällen zu können.

Nach dieser Methode erhält man indessen immer etwas Arsenik zu wenig. Es mufs sich in Verbindung mit Schwefelantimon etwas Schwefelarsenik in Chlorwasserstoffsäure auflösen. Der Verlust an Arsenik beträgt gewöhnlich einige Procent. So vortrefflich daher diese Methode bei qualitativen Untersuchungen zu benutzen ist, so ist es nicht rathsam, sie bei quantitativen Analysen anzuwenden.

Die besten Methoden der Trennung des Arseniks vom Antimon sind folgende zwei, von denen man die eine besonders anwenden kann, wenn beide Metalle im oxydirten Zustand in fester Form von einander zu scheiden sind, die zweite besonders bei Auflösungen zu gebrauchen ist.

Die erste Methode ist wesentlich der ähnlich, welche ich vor längerer Zeit vorschlug, um Zinn von Antimon zu

trennen [1]). Man schmelzt die Verbindung vorsichtig im Silbertiegel mit ungefähr der achtfachen Menge von reinem Natronhydrat über der Spirituslampe und läfst das Ganze einige Zeit im Flufs. Die geschmolzene Masse wird so lange in Wasser aufgeweicht, bis das ungelöste antimonsaure Natron ein fein zertheiltes Pulver bildet. Man reinigt den Tiegel sorgfältig mit Wasser und bringt das Spülwasser zu der milchichten Flüssigkeit. Es wird darauf so viel Alkohol von 0,83 spec. Gewicht zu derselben hinzugefügt, dafs das Volumenverhältnifs desselben zum Wasser wie 1 zu 3 wird. Man läfst den Niederschlag unter öfterem Umrühren 24 Stunden hindurch stehen; er wird darauf filtrirt und mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen. Man wendet dazu zuerst eine Mengung an, die aus 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol von der angeführten Stärke besteht; darauf eine etwas stärkere, zuerst aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol, dann aus gleichen Vol. Wasser und Alkohol bestehend, und endlich wäscht man mit einer Mengung von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser den Niederschlag so lange aus, bis in einer nicht unbedeutenden Menge der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem sie mit Wasser vermischt und mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffwasser keine gelbliche Färbung mehr hervorgebracht wird.

Das auf dem Filtrum befindliche antimonsaure Natron wird entweder vom Filtrum gespült, oder auf demselben mit einem heifsen Gemenge von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure, in welchem es sich leicht auflöst, übergossen, und das Filtrum mit heifsem chlorwasserstoffsaurem Wasser, zu welchem man Weinsteinsäure gesetzt hat, so lange ausgewaschen, bis Schwefelwasserstoffwasser in der abgelaufenen Flüssigkeit keine röthliche Trübung mehr hervorbringt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, und aus derselben das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt.

Die vom antimonsauren Natron getrennte, Alkohol ent-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 71, S. 307.

haltende alkalische Flüssigkeit wird unter erneuertem Zusatz von Wasser so lange gelinde erhitzt, bis der alkoholische Geruch fast verschwunden ist; darauf wird sie mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, sodann wiederum mit Ammoniak versetzt, und die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Ist eine Legirung von Arsenik und Antimon zu untersuchen, so mufs sie zuerst gepulvert durch Salpetersäure vorsichtig oxydirt werden, wenn die Trennung vermittelst des Natronhydrats geschehen soll. Man übergiefst nach und nach das Pulver der Legirung mit starker und reiner Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1,4), und dampft das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Das erhaltene weifse Pulver wird in den Silbertiegel gebracht, das Gefäfs, in welchem die Oxydation geschah, sorgfältig mit einer Auflösung von Natronhydrat ausgespült, und diefs im Silbertiegel im Wasserbade zur Trocknifs verdampft, worauf die trockne Masse mit Natronhydrat geschmolzen wird.

Um diese Methode zu prüfen, hat Hr. Weber folgenden Versuch angestellt. Es wurden genommen:

Metallisches Antimon	1,988	Grm.	= 77,56	Proc.
- Arsenik	0,575	-	= 22,44	-
	2,563		100,00.	

Es wurden erhalten:

3,322 Grm. Schwefelantimon; diese gaben metallisches Antimon	1,979	Grm.	= 77,21	Proc. [1])
und 1,403 $Mg^2 \dddot{A}s + \text{N}H^4 + \dot{H}$ = Arsenik	0,550	-	= 21,46	-
	2,529.	-	98,67.	

Leichter und schneller auszuführen ist die zweite Methode der Trennung des Antimons vom Arsenik, die be-

1) Vor kurzer Zeit hat C. Meyer (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 66, S. 236) eine Trennung des Antimons und des Arseniks auf eine ähnliche Weise vorgeschlagen.

sonders anzuwenden ist, wenn beide Metalle als Säuren in einer Auflösung enthalten sind. Sie kann aber auch angewandt werden, wenn beide Metalle als Legirung oder im geschwefelten Zustande untersucht werden sollen. Diese werden vorsichtig oxydirt, entweder durch Königswasser oder besser durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali. Zur Auflösung setzt man Weinsteinsäure, eine beträchtliche Menge von Chlorammonium und darauf Ammoniak im Ueberschufs. Es darf dadurch kein Niederschlag entstehen, sondern die Auflösung mufs vollständig klar bleiben. Entsteht aber dennoch eine geringe Fällung, so war gewöhnlich eine nicht hinreichende Menge von Chlorammonium oder von Weinsteinsäure hinzugefügt worden. In diesem Falle giefst man die klare Flüssigkeit ab, und sucht den Niederschlag in Weinsteinsäure aufzulösen, worauf man dann Chlorammonium und Ammoniak hinzufügt, und die Auflösung mit der andern vermischt. Wenn indessen etwas Antimonsäure sich abgeschieden hat, so ist es oft schwer sie wieder aufzulösen; es ist daher besser, der theilweisen Fällung derselben zuvorzukommen, was man von Anfang an durch einen gehörigen Zusatz von Chlorammonium leicht erreichen kann.

Aus der Auflösung wird darauf die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Den Niederschlag läfst man sich absetzen, filtrirt ihn nach kurzer Zeit, und bestimmt aus ihm die Menge des Arseniks. Man mufs die Flüssigkeit über dem Niederschlage nicht zu lange, auch selbst nicht in der Kälte stehen lassen, sondern nur wenige Stunden, und durchaus nicht während einer Nacht oder länger. Durch eine längere Einwirkung der weinsteinsauren Flüssigkeit lösen sich nicht ganz unbedeutende Mengen des Niederschlags auf.

Aus der von der Fällung getrennten Flüssigkeit fällt man, nachdem sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas.

Diese Methode, welche ich schon seit einigen Jahren

in mein Laboratorium eingeführt habe [1]) giebt bei Anwendung aller Vorsicht genaue Resultate, und ist der ersten in den meisten Fällen schon deshalb vorzuziehen, weil man die Anwendung des Silbertiegels vermeidet. Ich habe diese Methode auch angewandt, um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen geringe Mengen von Antimon vom Arsenik zu unterscheiden, und um zu finden, ob letzteres rein ist oder Antimon enthält.

Wenn man nämlich nach der Marsh'schen Methode aus dem Arsenikwasserstoffgas das Arsenik metallisch darstellt, so geschieht diefs entweder auf die Weise, dafs man in der Flamme des Gases eine weifse Porcellanplatte oder die innere Oberfläche einer Porcellanschale hält, auf welche schwarze oder braune Flecke von metallischem Arsenik sich absetzen, oder dafs man das Gas durch eine Glasröhre von kleinem Durchmesser und schwer schmelzbarem Glase leitet, und diese bis zum Glühen bringt, wodurch sich ein metallischer Spiegel von Arsenik an die nicht zum Glühen gebrachten Stellen der Röhre absetzt.

Wenn statt des Arsenikwasserstoffgases Antimonwasserstoffgas auf dieselbe Weise behandelt wird, so setzt sich bekanntlich in beiden Fällen metallisches Antimon ab, das in kleinen Mengen schwer vom Arsenik zu unterscheiden ist.

Man hat sehr viele Methoden vorgeschlagen, um die kleinen Mengen beider Metalle, die man aus ihren gasförmigen Verbindungen mit Wasserstoff erhält, von einander zu unterscheiden. Die meisten erfüllen ihren Zweck nicht vollkommen, weil die Wirkung der meisten vorgeschlagenen Reagentien die seyn soll, die geringen Mengen des Arseniks früher anzugreifen und zu oxydiren, als die des Antimons. Es kann aber oft ein dünner Spiegel von Antimon scheinbar eine gleiche Löslichkeit und Oxydirbarkeit zeigen, wie ein dickerer Spiegel von Arsenik. Auf diese

1) Eine ähnliche Methode der Trennung des Arseniks vom Antimon hat vor kurzer Zeit auch Ullgren vorgeschlagen (*Oefversigt af Vetenskaps-Academiens Förhandlingar* 1848. *No.* 1.)

Weise kann selbst die Probe von Cotterau täuschen, die unter allen unstreitig eine der besten ist. Eine dünne Lage von Antimon hat ferner an den Rändern oft eine gleiche bräunliche Farbe wie eine dickere Schicht von Arsenik, und auch die gröſsere oder geringere Flüchtigkeit der beiden Metalle in sehr kleinen Mengen kann täuschen, wenn die Röhren von einem dickeren oder dünneren Glase sind.

Hat man den Metallspiegel in einer Glasröhre sich absetzen lassen, so ist freilich der Knoblauchsgeruch, den man beim Erhitzen derselben erhält, charakteristisch für die Gegenwart des Arseniks. Von andern Proben aber, besonders wenn man zugleich sehen will, ob der Spiegel nicht auch aus beiden Metallen besteht, scheint mir nach vielfältigen Versuchen folgende die beste zu seyn, wenn der Metallspiegel in einer Glasröhre erhalten worden ist:

Man schneidet von der Glasröhre die Stelle, wo der Metallspiegel sich abgesetzt hat, mit der Feile ab, legt dieses Stück der Glasröhre in ein Reagensglas, bringt einige Gran von chlorsaurem Kali hinein, setzt darauf so viel Chlorwasserstoffsäure dazu, daſs der Spiegel davon benetzt werden kann, und läſst das Ganze in der Kälte stehen. Der Spiegel verschwindet bald, und löst sich in der Säure auf, wenn er aus Arsenik besteht. Ein Antimonspiegel widersteht sehr lange der Einwirkung des Chlors, und es dauert sehr lange, ehe er sich in der Säure aufgelöst hat, wozu sogar oft ein Erwärmen nöthig ist. Es ist aber sehr gut möglich, daſs ein dicker Arsenikspiegel oft später unter den angegebenen Umständen verschwindet, als ein dünner Antimonspiegel, und es ist nicht möglich, durch bloſses Ansehen darüber zu entscheiden, ob ein Metallspiegel mehr oder weniger dick oder dünn ist.

Wenn der Spiegel auch beim Erwärmen, das immer ein gelindes seyn muſs, weil sich sonst etwas Chlorarsenik verflüchtigen könnte, sich nicht vollständig auflösen will, so setzt man von neuem eine kleine Menge des chlorsauren Kali's hinzu. Nach völliger Auflösung erwärme man das Ganze sehr gelinde, aber längere Zeit. Es ist dieſs

nothwendig, weil das Arsenik sich in Arseniksäure verwandeln mufs, aber sich oft nur arsenichte Säure bildet, wenn der Spiegel in der Kälte aufgelöst wird. Man spült dann das Stück der Glasröhre ab, setzt etwas von einer concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure, so wie von einer gleichlalls concentrirten Auflösung von Chlorammonium hinzu, und übersättigt das Ganze mit Ammoniak, worauf man dasselbe längere Zeit stehen läfst. Es darf sich keine Spur von Fällung zeigen, auch wenn der Spiegel aus Antimon bestand. Wenn sich dennoch eine zeigt, so ist die Ursach davon immer ein zu geringer Zusatz von Weinsteinsäure oder von Chlorammonium. Man mufs diefs, wie schon oben erwähnt wurde, zu vermeiden suchen; denn hat einmal nach Uebersättigung mit Ammoniak sich etwas Antimonsäure ausgeschieden, so läfst sie sich etwas schwer durch Weinsteinsäure wieder auflösen. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man ein Gemisch von klaren Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia, von Chlorammonium, von Weinsteinsäure und von überschüssigem Ammoniak. Nach dem Umschütteln läfst man das Ganze in der Kälte stehen. Es zeigt sich dann nach einiger Zeit ein gröfserer oder geringerer Niederschlag, wenn der Metallspiegel. aus Arsenik bestand; es entsteht aber nicht die mindeste Trübung, wenn derselbe reines Antimon war.

Hat man einen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia erhalten, so mufs derselbe, nachdem er sich in der Kälte abgesetzt hat, nach einigen Stunden filtrirt, und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüfst werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu ihr Schwefelwasserstoffwasser, worauf man sie bedeckt stehen läfst. Wird dadurch auch nach längerer Zeit keine Veränderung bewirkt, so bestand der Spiegel blofs aus Arsenik; entsteht aber ein gröfserer oder geringerer oranienrother Niederschlag, so war neben Arsenik auch Antimon im Metallspiegel enthalten.

Bei gerichtlichen Untersuchungen mufs die erhaltene arseniksaure Ammoniak-Magnesia der Sicherheit wegen auf

einen

einen Gehalt an Arsenik untersucht werden. Wenn der Niederschlag auf einem kleinen Filtrum gesammelt und ausgesüfst worden ist, so wird er getrocknet, vom Filtrum getrennt, in einem kleinen Agatmörser mit Cyankalium allein, oder mit Cyankalium und etwas kohlensaurem Natron gemengt, und in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. War kohlensaures Natron in dem angewandten Gemenge, so darf die Glasröhre einen nicht zu engen Durchmesser haben. Es sublimirt sich dann metallisches Arsenik, das sich als ein glänzender Metallspiegel an dem kälteren Theil der Glasröhre ansetzt, und nach dem Erkalten auf Arsenik untersucht werden kann.

Wenn in der Glasröhre eine äufserst geringe Menge von Arsenik, gleichsam nur ein Hauch sich abgesetzt hatte, so kann man oft, besonders bei einem unnöthig grofsen Zusatz von Weinsteinsäure, keine Fällung von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia erhalten. Es mufs aber in der That die Menge des Arseniks höchst unbedeutend seyn, wenn diefs der Fall seyn sollte.

Ebenso wenig kann man oft mit Sicherheit die metallischen Flecke von Arsenik, welche man auf Porcellan durch die Flamme der gasförmigen Wasserstoffverbindungen erhalten hat, in arseniksaure Ammoniak-Magnesia verwandeln. Diese kann man nach meinen Erfahrungen auf folgende Weise am besten von den Antimonflecken unterscheiden.

Man läfst diese Flecke am besten auf der innern Oberfläche einer Porcellanschale sich absetzen. Man befeuchtet sie mit einigen Tropfen von Schwefelammonium und dampft dasselbe bei sehr gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab. Die Metalle werden dadurch vollkommen geschwefelt; es erscheint das Schwefelarsenik mit der ihm eigenthümlichen gelben, das Schwefelantimon mit der ihm eignen oranienrothen Farbe, und die metallischen Flecke des Arseniks und des Antimons können auf diese Weise leicht und sicher unterschieden werden. Uebergiefst man das gelbe

Schwefelarsenik mit Chlorwasserstoffsäure, so wird es nicht davon verändert; man kann sogar bei gelinder Wärme die Chlorwasserstoffsäure abdampfen, ohne das gelbe Schwefelarsenik zu zerstören. Uebergiefst man hingegen das oranienrothe Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure, so verschwindet bei gelindem Erwärmen die Farbe sogleich. Selbst wenn die metallischen Flecke äufserst klein waren, kann man auf diese Weise die Natur derselben erkennen. Wendet man statt Schwefelammonium Schwefelwasserstoffwasser an, so werden, auch wenn man erhitzt und selbst abdampft, die Flecke nur sehr unvollkommen in Schwefelmetalle verwandelt, besonders wenn sie nicht zu dünn sind. Man kann zwar durch einige Tropfen von concentrirtem Chlorwasser die Flecke auflösen, dann Schwefelwasserstoffwasser hinzufügen und vorsichtig bei gelinder Wärme abdampfen, worauf man die Schwefelmetalle mit ihren charakteristischen Farben erhält. Das Abdampfen ist nämlich darum nothwendig, weil das Chlorwasser die Metalle gewöhnlich bis zur höchsten Oxydationsstufe bringt und die Arseniksäure dann im Anfange gar nicht durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt wird. Diese Methode läfst sich aber nur gut bei den Flecken des Arseniks anwenden, nicht bei denen des Antimons, denn wenn auch beim Abdampfen die oranienrothe Farbe des Schwefelmetalls sich zeigt, so kann sie beim völligen Abdampfen wenigstens zum Theil zerstört werden, indem dann die kleine Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure im concentrirten Zustande das erzeugte Schwefelantimon wieder auflösen kann.

Die angeführte Methode ist eigentlich ein modificirtes Verfahren einer Methode, die vor längerer Zeit Fresenius vorgeschlagen hat; sie giebt aber ein weit sicheres Resultat, als die seinige.

Will man bei einer Trennung des Antimons vom Arsenik die Menge des letztern nicht unmittelbar, sondern nur aus dem Verluste bestimmen, so kann man sich zur Analyse des Cyankaliums bedienen. Man schmelzt die oxydirte Legirung mit einer Mengung von kohlensaurem Na-

tron und Cyankalium, und verfährt dabei ganz auf die Weise, wie es oben bei der Trennung des Zinns vom Arsenik gezeigt worden ist.

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen.

Levol hat für diese Trennung vorgeschlagen, die Arseniksäure aus der Auflösung, welche beide Säuren enthält, als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Die arsenichte Säure bleibt aufgelöst, und kann aus der getrennten, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden.

Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs in der Auflösung eine bedeutende Menge von Chlorammonium enthalten seyn mufs, um die gleichzeitige Fällung der arsenichten Säure als Magnesiasalz zu verhindern.

Die Bestimmung der arsenichten Säure, wenn sie mit Arseniksäure verbunden vorkommt, kann auch durch Goldchloridauflösung geschehen. Aus dieser wird durch arsenichte Säure Gold reducirt, aus dessen Menge man die der arsenichten Säure berechnet. Die vom Golde getrennte Flüssigkeit behandelt man mit schweflichter Säure, durch welche das überschüssige Gold reducirt, und die Arseniksäure in arsenichte Säure verwandelt wird, die man durch Schwefelwasserstoffgas oder von Neuem durch Goldchlorid fällen kann. Von der ganzen Menge des erhaltenen Arseniks zieht man die ab, welche in der arsenichten Säure enthalten ist, um die der Arseniksäure zu finden.

V. *Ueber den Wismuthspath aus Süd-Carolina; von C. Rammelsberg.*

Diese Substanz kommt, der Angabe nach, in nicht unbeträchtlicher Menge, in den Goldbergwerken von Chesterfield County in Süd-Carolina, vor, in denen sich das Gold auf Quarzgängen mit Brauneisenstein findet. Ein Näheres über die Vorkommensverhältnisse kann ich nicht angeben. Sie wurde mir von Hrn. Lieber aus Columbia mitgetheilt.

Das Mineral erscheint als eine poröse zellige Masse, von einer gelben oder röthlichen Decke von eisenhaltigem Thon umgeben und von ihm durchdrungen. Auf dem Bruch tritt seine weiſse Farbe und Glasglanz hervor. Es ist ziemlich weich; sein specifisches Gewicht fand ich, nach möglichstem Abschlämmen des Thons, = 7,670. Es gleicht im Ansehen sehr manchem Galmei, und ist ohne Zweifel aus der Oxydation von Wismuth hervorgegangen, obgleich an der Probe selbst keine metallischen Theile zu entdecken sind.

Beim Erhitzen giebt es Wasser, decrepitirt, färbt sich dunkler, dann braungelb, und schmilzt mit dem Glase leicht zusammen. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird es schnell zu Wismuth reducirt. Vom Phosphorsalz wird es zu einer in der Hitze dunkelgelben, beim Erkalten farblosen Perle aufgelöst, in welcher Flocken von Kieselsäure umherschwimmen.

Salpetersäure löst es mit Brausen zu einer schwach gelben Flüssigkeit, welche durch Wasser getrübt wird. Dabei bleibt ein bräunlicher Rückstand von eisenhaltigem Thon.

a) 100 Th. gaben, in einer kleinen Retorte geglüht:

Rückstand	91,25
Wasser	3,16
Kohlensäure	5,59 (als Verlust)

b) Ferner gaben 100 Thle.:

Wismuthoxyd	82,63
Eisenoxyd	0,52
Thonerde	0,16
Kalkerde	0,28
Talkerde	0,07
In Salpetersäure unlösl. Rückst.	6,98
Kohlensäure	6,02
Wasser	3,16 (nach *a*)
	99,82.

Die 6,98 bestanden aus:

Kieselsäure	2,97
Eisenoxyd	2,03
Thonerde	1,53
Talkerde	0,45
	6,98.

Zieht man die unwesentlichen Beimengungen ab, so bleibt:

		Sauerstoff.
Wismuthoxyd	90,00	9,11
Kohlensäure	6,56	4,77
Wasser	3,44	3,06
	100.	

Die Sauerstoffmengen verhalten sich $= 3 : 1\frac{1}{2} : 1$, so dafs die Verbindung $\dddot{B}i^4 \ddot{C}^3 + \dot{H}$ ist, was man wohl

$$3(\dddot{B}i\,\ddot{C} + \dot{H}) + \dddot{B}i\,\dot{H}$$

schreiben mufs. Die berechnete Zusammensetzung hierfür ist:

Wismuthoxyd	4 At.	=	11843,00	— 90,28
Kohlensäure	3 -	=	825,00	— 6,29
Wasser	4 -	=	449,92	— 3,43
			13118,92	100.

Wahrscheinlich kommt diese Verbindung auch in Europa hie und da vor, und ist unter *Wismuthocker* mitbe-

griffen worden. Breithaupt hat ein Mineral von Ullersreuth bei Hirschberg im Voigtlande, welches dort als secundäres Product aus Wismuth und Wismuthglanz vorkommt, mit dem Namen *Bismutit* bezeichnet [1]). Ich würde nicht anstehen, den von mir untersuchten Wismuthspath, trotz Abweichungen in einigen Eigenschaften (z. B. des spec. Gewichts, welches nach Breithaupt nur bis 7,0 geht) damit zu vereinigen, wenn der Bismutit nicht, nach Plattners Angabe, nur äufserst wenig Wasser und aufserdem Schwefelsäure enthielte, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, dafs der Hauptbestandtheil von Breithaupt's Bismutit die von mir untersuchte Verbindung seyn möchte.

VI. *Ueber Entglasung; von D. C. Splitgerber.*

Da ich Gelegenheit hatte über diesen Gegenstand mehrere Erfahrungen zu sammeln und Versuche zu machen, welche mir besonders in Rücksicht auf ähnliche Vorkommen im Obsidian und in den Schlacken nicht uninteressant zu seyn scheinen, so erlaube ich mir hier einige Mittheilungen darüber, welche die Ansicht von Fournet bestätigen, dafs man unkrystallinische und krystallinische Entglasungen zu unterscheiden hat, und dafs beide das Resultat der Ausscheidung von verschiedenen neuentstandenen Verbindungen sind, deren Bildung durch verschiedene Temperaturgrade und deren Dauer bedingt werden.

Dasjenige Glas, welches viel Thonerde und Kalkerde enthält, wie z. B. das gewöhnliche grüne, ist am meisten zur Entglasung geneigt und nimmt am leichtesten ein krystallinisches oder strahliges Gefüge an (Ein ausgezeichnetes Stück befindet sich im Besitz des Hrn. H. Rose und stammt vom Hamburger Brande.). Ich wandte jedoch gewöhnlich reineres Glas an, welches zuerst mit Sand umgeben in Tiegeln gepackt einem andauernden Feuer ausgesetzt wurde;

1) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 627.

doch gab diefs kein reines Resultat, und war dabei nur zu bemerken, dafs um das Natronglas eine weit gröfsere Rinde Sand anhaftete, als um das daneben befindliche Kaliglas, wegen der gröfsern Flüssigkeit des ersteren bei gleichem Hitzgrad. Zweckmäfsiger war es Glasstücke in einem thönernen Gefäfs zu oft wiederholten Malen einem achtstündigen Feuer auszusetzen, welches übrigens kaum bis zur Weifsglühhitze stieg und welche dann jedesmal mit dem Ofen erkalteten. Das dazu genommene Glas war gewöhnliches Spiegelglas und bestand nach der Analyse aus:

61,30	Kieselerde, worin	31,82 O.	
24,52	Kali	4,26	
11,63	Kalkerde	3,30	$7,64 \times 4 = 30,46$
1,20	Beioxyd	0,08	
1,35	Thonerde	0,63	$\times 2 = 1,26.$

Beim ersten Erwärmen war keine Veränderung zu bemerken und das Glas nahm nur die Form des Gefäfses an, welches mit Kreide ausgestrichen war, deren entweichende Kohlensäure oft Blasen darin veranlafsten, welches anzeigt, dafs dieselbe erst vertrieben wird, wenn das Glas schon sehr flüssig ist. Erst nach dem zweiten Aufwärmen bemerkt man eine geringe Entglasung an der ganzen Aufsenseite des Glasstücks, welche bei jeder Wiederholung des Erwärmens zunimmt und endlich eine vollkommen undurchsichtige Masse giebt; doch bemerkt man dabei keine krystallinische Structur (auch im Polarisations-Apparat untersucht deutet nichts darauf hin), sondern nur eine von aufsen nach innen zunehmende Trübung, bis endlich das Glas in eine porcellanartige Masse verwandelt ist, in welcher sich nach aufsen zu eine schichtenweise Zunahme der Entglasung angedeutet findet, was jedoch nach innen zu sich verliert, wie auch der Bruch nach der Oberfläche zu eben, nach dem Innern aber feinsplittrig ist, wogegen der muschlige Bruch des Glases aber ganz mit dessen Durchsichtigkeit verschwunden ist, so wie der Glasglanz sich in Wachsglanz verwandelt hat.

Bei diesen sowie bei den übrigen Entglasungsversuchen ist wohl eine, wenn auch nur geringe Veränderung der chemischen Zusammensetzung nicht zu vermeiden, nämlich die Verflüchtigung einer geringen Menge des im Glase enthaltenen Alkalis.

So verlor ein in einen tarirten Platintiegel gelegtes Glasstück von 1,236 Grm. nach dreimaligem Aufwärmen in einer achtstündigen starken Rothglühhitze 0,005, also nur 0,404 Proc., wobei es sich, wie oben erwähnt, verändert hatte; doch war die völlig entglaste Rinde nur erst dünn, die Masse aber schon durch und durch getrübt und der muschlige Bruch hatte sich verloren. Bei dieser unkrystallinischen Entglasung fand sich, dafs das specifische Gewicht des durchsichtigen Kaliglases, welches 2,571 ist, geringer geworden, nämlich nach einem Durchschnitt von zwölf Wägungen auf 2,562 heruntergegangen war. Das Zerfallen der ursprünglichen Zusammensetzung des Glases in andere undurchsichtige Verbindungen ist ohne Zweifel die Ursache der auffallend physikalischen Veränderung, und obgleich es möglich ist, dafs diefs Zerfallen durch jenen kleinen Verlust an Alkali eingeleitet wird, da es immer von aufsen nach innen vor sich geht [1]): die directe Veranlassung des Undurchsichtigwerdens ist es aber bei seiner Geringfügigkeit gewifs nicht, da man durchsichtiges Glas mit geringern Alkaligehalt darstellen und übrigens auch die entglaste Masse ohne weitern Zusatz zu gutem Glase wieder umschmelzen kann; die Ursache ist wie gesagt vielmehr in einer Umlegung der Atome zu andern undurchsichtigen aber nicht immer krystallischen Verbindungen in der erweichten Masse zu suchen [2]), während diefs beim schnelleren Erkalten im Glase verhindert wird.

1) Wie diefs übrigens auch beim geschmolzenen Zucker schnell, beim weifsen Arsenikglase aber sehr langsam bei derselben Temperatur, ohne eine chemische Veränderung geschieht und wobei nur eine Veränderung des Aggregatzustandes angenommen wird.

2) Oder nach Graham (Ann. Bd. 48, S. 348) in einem Verlust an chemisch gebundener Wärme.

Auf eine andere Art wurde ferner ein sehr auffallend entglastes Natronglas erhalten, als ein Gemenge von

100 Thle. Kieselerde
50 - reiner zerfallener Soda
25 - zerst. Kalkerde

in einem kleinen Tiegel in einen Spiegelglas-Schmelzofen eingelegt worden, und nachdem es zu gutem Glase geschmolzen, mit dem Ofen, da die Schmelzperiode beendet war, sehr langsam erkaltete, so dafs derselbe nach zwei Monaten beim Eröffnen noch so warm im Innern gefunden wurde, dafs man nicht mit blofsen Händen hineinkriechen konnte. Auf diesem Tiegel, dessen Inhalt durch die ungleiche Zusammenziehung des Thons und Glases in viele Stücke zersprungen war, hatte sich auf dem guten Glase eine undurchsichtige 6 bis 7 Millm. dicke fein unebene Kruste gebildet, welche einen theils ebenen, theils splittrigen Bruch und Wachsglanz auf demselben hat, und beim ersten Anblick keine Krystallisation zeigt, nach der Oberfläche hin zur Hälfte undurchsichtiger und ganz porcellanartig, nach unten aber weniger undurchsichtig und weifs ist, welche beide Schichten sich nicht trennen lassen, sondern wolkenartig in einander übergehen, wogegen die untere Schicht nierenförmig in das vollkommen durchsichtige Glas hineinhängt, aber scharf davon geschieden ist und sich auch mechanisch leicht davon trennen läfst. Der Unterschied dieser beiden undurchsichtigen Schichten besteht nun darin, dafs man in der obern, wiewohl mit einiger Mühe mittelst der Lupe, eine Zusammenhäufung von ganz kleinen Krystallen bemerkt, die aber in der nur schwach durchscheinenden Masse fast ganz verschwinden. Man hat also hier eine unkrystallinische und krystallinische Entglasung zusammen, bei welcher die feinen Krystalle sich wohl erst später in der undurchsichtigen Masse gebildet haben, da sie nur einen Theil derselben erfüllen. Das specifische Gewicht des Glases fand ich bei 13° R. 2,485, das der Kruste 2,503, letztere also um ein Geringes schwerer, doch diefs bei allen Wägun-

gen ganz constant, welches wohl auf die darin stattgefundene Krystallisation deutet, nach der Erfahrung, dafs dieselbe Masse im amorphen Zustand leichter ist, als im krystallinischen, obgleich sie es hier nicht ganz geworden ist, während dagegen oben gefunden wurde, dafs das noch ohne eine Spur von Krystallisation entglaste Kaliglas eher etwas specifisch leichter geworden war.

Trotz des auffallenden physikalischen Unterschiedes dieses Glases und seiner Kruste in Hinsicht der Durchsichtigkeit, der Farbe und des Bruches, so geben die Analysen, welche öfter wiederholt worden sind, keinen bedeutenden Unterschied zwischen beiden, und weichen diejenigen derselben Masse oft ebenso viel von einander ab; auch kann der auffindbare chemische Unterschied wohl nur in einer Differenz des Natrongehalts hier bestehen, insofern davon mehr auf der Oberfläche verdampft ist. Diefs Glas, welches nach der oben angegebenen Zusammensetzung aus

100,00 Kieselerde
29,29 Natron
14,07 Kalkerde

hätte bestehen müssen, gab bei der Analyse des durchsichtigen Theils:

75,73	$\dddot{Si}$, worin	39,35 O, oder	100	$\dddot{Si}$
13,18	$\dot{Na}$	3,40	17,40	$\dot{Na}$
9,58	$\dot{Ca}$	2,70	12,65	$\dot{Ca}$
1,51	$\dddot{Al}$	0,70	1,99	$\dddot{Al}$
		$6,8 \times 6 = 40,8.$		

wobei also 11,89 Theile Natron sich verflüchtigt haben, oder auf 100 Theile des angewandten Natrons 40 Th., und der Sauerstoff der Kieselerde ungefähr das Sechsfache desjenigen der übrigen Bestandtheile beträgt. Ebenso verhält es sich mit der entglasten Kruste, deren Analyse gab:

76,27 $\dddot{Si}$,	worin	39,63 O,	oder 100	$\dddot{Si}$
13,06 $\dot{Na}$		3,37	17,12	$\dot{Na}$
9,32 $\dot{Ca}$		2,66	12,21	$\dot{Ca}$
1,35 $\dddot{Al}$		0,63	1,77	$\dddot{Al}$
		$6,66 \times 6 = 39,96$		

also 0,12 oder bei 100 Kieselerde 0,28 weniger Natron als das darunter befindliche Glas. Noch ist zu bemerken, dafs die Kruste sich sehr leicht in wäfsriger Flufssäure auflöst, während das Glas nur sehr schwer davon angegriffen wird; mit Salzsäure gekocht verlor das Glaspulver 0,47 Proc., das der Kruste 1,01 Proc., welches anzeigt, dafs die undurchsichtigen Verbindungen viel leichter zersetzbar, als wie sie im durchsichtigen Glase enthalten sind, denn beide Massen besitzen wohl eine ziemlich gleiche procentische, aber ungleiche atomistische Zusammensetzung.

Der Vergleichung wegen hatte ich zugleich mit und neben diesem Natronglase einen Tiegel mit Kaliglas, zusammengesetzt aus:

100 Th. Kieselerde
60 Th. Pottasche
35 Th. zerfallner Kalkerde,

jener langsamen Erkaltung ausgesetzt, welches aber vollkommen gut und durchsichtig geblieben war und keine Spur einer Entglasung zeigte.

Ein ander Mal, als ein aus:

100 Kieselerde
50 reiner zerfallener Soda
12½ zerfallener Kalkerde

geschmolzenes Glas in einem kleinen Ofen abkühlte, welches schon nach zehn Tagen der Fall war, fanden sich aus dem guten Glase rundliche undurchsichtige weifse Körner ausgeschieden, welche theils auf der Oberfläche wie Tropfen erschienen, theils in der Glasmasse, einige wenige aber auf dem Boden des Tiegels befindlich waren, so dafs

man annehmen kann, dafs sie an der Oberfläche gebildet und sich dann heruntergesenkt haben. Die meisten dieser ungefähr 2 Mllm. grofsen Körner hatten sich anders als die Glasmasse zusammengezogen und waren ringsum durch einen Sprung von derselben getrennt, oder wenn diefs nicht der Fall war, zeigten im Apparate um diese undurchsichtigen Körper herum regelmäfsige Polarisations-Erscheinungen, welche in einem schwarzen Kreuz oder einem weifsen und schwarzen Ringe bestanden, die Spannung im Glase an. Eine krystallinische Structur war aber an den Körnern selbst nicht zu bemerken, sondern sie erschienen im Innern porcellanartig, und kaum findet man bei einigen jener Tropfen an der Oberfläche ein strahliges Gefüge angedeutet. Man kann nun annehmen, dafs die vorher beschriebene Kruste aus einer gröfsern Zusammenhäufung von solchen Körnern entstanden ist, welche bei der langsamen Abkühlung Zeit gehabt hat sich zu bilden, sowie die feinen Krystalle darin.

Dem bisher Vorgetragenen schliefst sich der folgende Befund wohl passend an: in einer unreinen grünlichen aber durchsichtigen Glasmasse oder vielmehr Glasschlacke, welche auf dem Boden eines Glasofens zusammengeflossen war, hatten sich nämlich undurchsichtige weifse linsenförmige Körner ausgeschieden, welche, näher betrachtet, deutlich die Tendenz zu einer regelmäfsigen Krystallbildung zeigen, die aber durch die Zähigkeit der Masse gehemmt worden, indem es sechsseitige Täfelchen und zwar häufig zwei symmetrisch verwachsen sind, welche aber keine scharfen Kanten und Seiten haben.

In einer im Besitz des Hrn. H. Rose befindlichen wohl bleihaltigen Glasschlacke, welche derselbe von Hrn. Faraday erhalten, sah ich ganz ähnliche aber viel schärfer und gröfser ausgebildete sechsseitige Krystalle, welches wohl berechtigt anzunehmen, dafs diese Masse viel leichtflüssiger als die obige war.

Die von jenen Krystallen gemachte Analyse gab:

69,34	$\overset{\cdots}{Si}$	worin	36,00 O.	
13,94	$\dot{K}$		2,36	$\left.\right\} 5{,}57 \times 6 = 33{,}42$
11,31	$\dot{Ca}$		3,21	2,52
5,41	$\overset{\cdots}{Al}$		2,52	35,94.

Das reine Glas hat hierbei also viel von seinem Alkali verloren und viel Thonerde aufgelöst. Die Analyse, welche Dumas von krystallisirtem Glase gemacht hat und welche giebt:

68,2	$\overset{\cdots}{Si}$	worin	35,46 O.
14,9	$\dot{N}$		3,81
12,0	$\dot{Ca}$		3,43
4,9	$\overset{\cdots}{Al}$		2,28

stimmt auf dem ersten Anblick damit überein, obgleich das Alkali verschieden ist, sehr wenig dagegen diejenige von Kersten.

Eine fernere Art Entglasung zu erhalten, wobei eine Krystallisation sich deutlich zeigte, bestand darin, dafs nachdem das Glas gut geschmolzen war, 5 bis 6 Stunden lang nicht weiter geschürt wurde, wodurch die Temperatur des Schmelzofens bedeutend sank und dann aus mehreren Glasmischungen sich feine nadelförmige Krystalle ausschieden, welche Aehnlichkeit mit Schneeflocken hatten, die aber alsbald wieder verschwanden und sich auflösten, sowie man das Feuer verstärkte; zuweilen wurde auch die ganze Masse dabei weifs, undurchsichtig und steif, doch bei erhöhter Hitze wieder durchsichtig und flüssig.

Diese Erscheinung habe ich nur bei kalkhaltigem Glase erhalten, wie z. B. bei den folgenden Sätzen:

100 Th. Kieselerde	40 Th. Soda	10 Th. kohlens. Kalkerde
100 - -	45 - -	15 - - -

wogegen sich Glas aus 100 Kieselerde 45 Soda und 10 Kalkerde bei Verringerung der Hitze nicht trübte.

Das mit Pottasche bereitete Glas verträgt in dieser Hinsicht einen bei weitem gröfsern Zusatz von Kalkerde, denn

Glas aus 100 Th. Kieselerde, 50 Th. Pottasche und 50 Th. kohlensaurer Kalkerde wurde nicht trübe, wohl aber mit 60 Theilen Kalkerde, ebenso wurde solches aus 100 Th. Kieselerde, 60 Th. Pottasche und 50 kohlensaurer Kalkerde bei der Abkühlung trübe, nicht aber bei der Zusammensetzung von 100 Th. Kieselerde mit 60 Th. Pottasche und 40 Th. kohlens. Kalkerde. Es hängt bei diesen Versuchen natürlich viel davon ab, bis zu welchen Punkt die Abkühlung stattfindet, auch sind dieselben fortzusetzen.

Es dürfte hier der Ort seyn, noch einige Beobachtungen über Schmelzversuche anzuschliefsen, um zu zeigen, dafs der Verlust an Alkali durch Verdampfung von mehreren zusammenwirkenden Umständen abhängig ist, nämlich von der Zusammensetzung der Masse, vom Hitzgrade und von der Dauer desselben.

Eine Schmelzung von 100 Th. Kieselerde und 50 Th. reiner zerfallener Soda also von 100 $\dddot{Si}$ und 29,29 $\dot{N}$ hatte ein ziemlich gutes durchsichtiges Glas gegeben, welches aber an der Luft etwas beschlug und dessen specifisches Gewicht bei 14° R. 2,386 war. Die Analyse gab 79,68 $\dddot{Si}$ und 20,32 $\dot{Na}$ oder 100 $\dddot{Si}$ und 25,5 $\dot{Na}$, worin der Sauerstoff der Kieselerde beinahe das Achtfache der Base beträgt und es hatten sich also 3,79 Theile Natron verflüchtigt; das sind beinahe 13 Proc.

Zur Vergleichung untersuchte ich ein Glas, welches aus 100 Th. Kieselerde und 50 Th. reiner Pottasche, also aus 100 $\dddot{N}$ und 34,04 $\dot{K}$ zusammengeschmolzen worden, welches aber viel schlechter als das vorige Sodaglas war, aus der Luft stark Feuchtigkeit anzog und mit der Zeit gänzlich undurchsichtig wurde und verwitterte; es hatte ein specifisches Gewicht von 2,372, löste sich leicht in wäfsriger Flufssäure auf und bestand aus 76,79 $\dddot{Si}$ und 23,21 K oder 100 $\dddot{Si}$ und 30,22 $\dot{K}$, worin der Sauerstoff der Kieselerde also beinahe das Zehnfache der Basen ist; es haben sich 3,82 Theile Kali verflüchtigt, das sind 11,2 Proc. des verwendeten.

Da der bei beiden Schmelzen angewandte Hitzgrad als gleich angenommen werden kann, so bestätigt sich, dafs das Natron leichter als das Kali verdampft.

Ein Glas, aus 100 Th. Kieselerde, 45,5 zerfallenem Soda und 12,72 Th. zerfallenem kohlensauren Kalk geschmolzen, also aus:

$$
\begin{array}{rl}
100 & \dddot{Si} \\
26,6 & \dot{Na} \\
7,06 & \dot{Ca}
\end{array}
$$

gab bei der Analyse:

$$
\begin{array}{rlrl}
78,78 & \dddot{Si} \text{ oder} & 100 & \dddot{Si} \\
15,96 & \dot{Na} & 20,2 & \dot{Na} \\
5,26 & \dot{Ca} & 6,6 & \dot{Ca};
\end{array}
$$

es waren also 6,4 Theile Natron verdampft, das sind 24 Proc., welcher Verlust offenbar durch den Zusatz der Kalkerde veranlafst ist, welche das Alkali durch seine gröfsere Feuerbeständigkeit verdrängt hat. Der Sauerstoff der Kieselerde beträgt hier über das Siebenfache der beiden Basen, welches man wohl als ein Sexsilicat ansehen kann, in welchem sich noch mehr Kieselerde aufgelöst hat.

Hiermit ist noch die oben angeführte Analyse des Glases zu vergleichen, welches bei der langsamen Abkühlung auf der Oberfläche entglast war, und durch die länger andauernde Hitze verbunden mit dem doppelten Kalkgehalt 40 Proc. Natron und darüber verloren hatte und ein Sexsilicat war.

Diese Versuche geben auch in technischer Beziehung einigen Aufschlufs über die Vorgänge beim Glasschmelzen, und zeigen wie andere Verhältnisse man im Glase als im Satze hat.

VII. *Ueber die neue Wirkung des Magnets auf einige Krystalle, die eine vorherrschende Spaltungs-Fläche besitzen. Einflufs des Magnetismus auf Krystall-Bildung. Von Plücker.*

1. Die Entdeckungen in dem Gebiete des Magnetismus häufen sich in einer Weise, dafs diese an und für sich schon so dunkle Naturkraft, einstweilen nur noch in einen dichtern Schleier gehüllt wird. So ist es eine Kraft-Aeufserung, für die bisher kein Analogon da war, dafs, um bei einem concreten Beispiele stehen zu bleiben, eine Turmalinsäule, die zwischen den beiden Polen eines Magneten horizontal-schwingend aufgehängt wird, von diesen Polen flieht, wie wenn sie von denselben abgestofsen würde, und in Folge davon sich aequatorial stellt, und dafs sie dennoch in dieser aequatorialen Stellung, ihrer Masse nach, von denselben Polen angezogen wird. Eine magnetische Wirkung von gleicher Art entdeckte neuerdings Herr Faraday [1]): die Anziehung derjenigen Richtung (der *magnekrystallischen Axe*), die auf der Hauptspaltungs-Fläche gewisser Krystalle senkrecht steht und die sich entschieden bei den folgenden fünf Substanzen zeigt: Wismuth, Antimon, Arsenik, schwefelsaures Eisen-Oxydul, schwefelsaures Nickel-Oxyd. Von diesen Resultaten erhielt ich Kenntnifs durch eine briefliche Mittheilung des Entdeckers vom 14. December v. J., der sie anfänglich in geradem Widerspruche mit der von mir zuerst beobachteten Abstofsung der optischen Axen hielt, später aber seine Ansicht dahin aussprach, dafs beide Wirkungen einen gemeinsamen Grund hätten. Natürlich säumte ich nicht, die Faraday'schen Versuche zu wiederholen. Anzunehmen, dafs zugleich zwei verschiedene Ursachen die neuentdeckten paradoxen Erscheinungen hervorbrächten, dagegen sträubt sich mein physikali-

1) S. S. 144 dieses Bandes. P.

kalisches Gefühl. Wären beide Wirkungen in Einklang zu bringen, so träte uns die Frage entgegen, welche von beiden Wirkungen, die Anziehung der magnekrystallischen Axe oder die Abstofsung der optischen Axen, der andern unterzuordnen sey, oder endlich die Frage, ob das von mir ausgesprochene Gesetz „dafs die beiden optischen Axen beide gleich stark von den Magnetpolen abgestofsen werden", vielleicht zu enge sey und für manche Krystalle sogar eine Anziehung, statt der Abstofsung, eintrete.

2. Die Absicht der gegenwärtigen Note ist diejenigen Haupt-Resultate, die ich gleich bei der ersten Wiederholung der Faraday'schen Versuche erhalten habe und die ihrerseits wiederum mit diesen scheinbar im Widerspruche stehen, vorläufig mitzutheilen. Erst nachdem ich von den beiden Original-Abhandlungen des Hrn. Faraday Kenntnifs genommen haben werde, möchten weitere Ausführungen an der Stelle seyn, und bis dahin behalte ich auch eine vor längerer Zeit schon niedergeschriebene Abhandlung, weitere Resultate über die Abstofsung der optischen Axen und ihre Bestimmung durch Hülfe der Magneten enthaltend, zurück.

3. Die Beobachtungen des Hrn. Faraday über die Wirkung der Magnetpole auf krystallisirtes Wismuth, Arsenik und schwefelsaures Eisenoxydul habe ich nicht nur bestätigt gefunden, sondern war auch über die Stärke der neuen Wirkung, der Anziehung der magnekrystallischen Axe, überrascht. Zu meinem Erstaunen aber *verhielt sich Antimon gerade umgekehrt.* Während nämlich einerseits eine Säule von Wismuth deren Haupt-Spaltungs-Fläche mit ihrer Basis zusammenfällt, auch bei entschieden vorherrschender Längen-Dimension, den Diamagnetismus überwindend, sich zwischen den Magnetpolen axial einstellt; während andererseits, ein Plättchen Arsenik, das seines magnetischen Verhaltens wegen, zwischen den Magnetpolen sich axial einstellen sollte, sich umgekehrt entschieden aequatorial richtete, in der Art, dafs die auf dem Plättchen und seiner Hauptspaltungs-Richtung senkrechte magnekrystallische

Axe den Magnetismus der Masse überwindend, wie beim Wismuth von den Magnetpolen angezogen wurde: — so stellt sich, hiervon ganz abweichend, ein Plättchen Antimon, dafs wie das Arsenik-Plättchen durch Haupt-Spaltungsflächen begränzt war, obgleich sich die Masse desselben stark diamagnetisch verhielt, diesen Diamagnetismus überwindend entschieden *axial*, als ob die magnekrystallische Axe von den Polen *abgestofsen* würde, und diese Wirkung war nicht weniger stark, als die umgekehrte bei Wismuth und Arsenik.

Das Antimon, das ich zuerst dem Versuche unterwarf, war käufliches, wie es im Handel vorkommt, und das, in gröfserer Masse erkaltet, eine ganz entschieden vorherrschende Spaltungs-Richtung (nicht dieselbe in der ganzen Masse) zeigte. Obgleich ich nicht einsah wie eine Verunreinigung durch andere Metalle irgendwie die beobachteten Erscheinungen modificiren sollte, so untersuchte ich dennoch auch reines Antimon aus dem hiesigen chemischen Laboratorium, fand aber ganz übereinstimmend überall dieselbe Wirkung.

4. Ich erwähne noch einen zweiten Versuch, den ich mit Wismuth anstellte. Hrn. Prof. Bergemann verdanke ich ein schön krystallisirtes Stück dieses Metalls, das, obgleich aus einer Anhäufung von mehrern Krystallen bestehend, seiner ganzen Ausdehnung nach einen einzigen vollkommenen Durchgang zeigt. Ich nahm aus demselben eine Platte, begränzt durch zwei diesem Durchgange entsprechende Spaltungsflächen und hing dieselbe, horizontalschwingend, zwischen den Polspitzen so auf, dafs nach Hrn. Faraday, weil nur eine Drehung um die „magnekrystallische" Axe der Platte möglich war, die neu entdeckte Wirkung nicht eintreten und die Platte sich nur in Folge des Diamagnetismus ihrer Masse richten sollte. Die Platte zeigte auf der vollkommenen Spaltungsfläche drei sich unter Winkeln von 120° durchsetzende Systeme paralleler Streifen, welche die drei übrigen Spaltungsflächen anzeigten: ein System dieser Streifen war aber ganz entschieden vorherr-

schend. Welche Form man dieser Platte auch geben mochte, sie stellte sich immer so, dafs die letztbezeichneten Streifen genau die aequatoriale Lage annahmen, auch dann wenn der Diamagnetismus der Masse erst überwunden werden mufste. Und zwar geschah diefs entweder sogleich oder bei zunehmender Entfernung der Polspitzen von einander. Die Erscheinung zeigte sich so, als wenn neben der einen magnekrystallischen Hauptaxe *noch eine zweite vorhanden gewesen wäre, die auf einer zweiten weniger vollkommenen Spaltungsfläche senkrecht stände.*

5. Wenn ein Krystall zum tesseralen Systeme gehört, so kann eine einzige ausgezeichnete Spaltungsrichtung nach krystallographischen Grundsätzen *nicht* vorhanden seyn; es giebt alsdann, um bei den einfachsten Fällen stehen zu bleiben, drei gleiche nach den Würfelflächen, wie beim Steinsalz, oder vier gleiche nach den Flächen des entsprechenden Octaëders, wie beim Flufsspath. Wenn aber an die Stelle des Würfels, ein Rhomboëder als Grundform auftritt, so können wie beim Kalkspath drei gleiche, den Flächen der Grundform parallele Spaltungsflächen vorhanden seyn, wenn aber vier Spaltungsflächen vorhanden sind, so ist unter diesen nothwendig *eine* ausgezeichnete, und diese steht dann auf der optischen Axe, der Verbindungslinie der beiden ausgezeichneten Ecken der Grundform, senkrecht. Dann fällt also die magnekrystallische Axe mit der optischen zusammen und diefs scheint der Fall zu seyn bei Wismuth, Arsenik und Antimon. Das Verhalten des letztgenannten Metalls wäre hiernach eine blofse Bestätigung der Abstofsung der optischen Axe durch die Pole des Magneten, während wir bei den beiden erstgenannten Metallen, wenn wir die Erscheinung auf die optische Axe zurückführen wollen, statt der Abstofsung, eine *Anziehung* dieser Axe annehmen müssen.

6. Die Erscheinungen beim schwefelsauren Eisenoxydul bin ich bisher nicht im Stande gewesen, weder auf eine Abstofsung noch auf eine Anziehung der zwei optischen Axen, die in diesem Falle vorhanden sind, zurückzuführen.

Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxyd habe ich bisher nicht zu meiner Disposition gehabt.

7. Der Versuch der 4. Nummer war in der früher allgemein gemachten Voraussetzung angestellt worden, dafs die Grundform des Wismuths ein Würfel sey, und wiederholt, nachdem diese Voraussetzung dahin berichtigt worden, dafs als Grundform ein von dem Würfel wenig abweichendes Rhomboëder genommen werden müsse. In beiden Voraussetzungen würde dieser Versuch — wenn nicht Zwillingsbildungen auf die Erscheinung störend eingewirkt haben, was ich indefs nicht glaube — für ein specifisches Verhalten der Spaltungsflächen, als solcher, und dagegen sprechen, dafs dieses Verhalten sich auf die optische Axe zurückführen liefse. Das Wismuth, das ich dem Versuche unterwarf, war sämmtlich durch Erkaltung krystallisirt, und also nach einer Notiz in dem eben erschienenen Januarhefte der Annalen, in *Rhomboëdern*, während gediegenes Wismuth so wie gediegenes Antimon zum tesseralen Systeme gehören. Ob hiernach *gediegenes Wismuth* die von Hrn. Faraday und *gediegenes Antimon* die von mir beschriebene Wirkung ebenfalls zeigen, liefse sich durch einen directen Versuch, auch bei schwacher Magnetkraft, leicht untersuchen.

8. Ich komme nochmals auf die im Eingange paradoxe Erscheinung zurück, dafs ein zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängter Krystall, nach Umständen, von diesen Polen angezogen wird und doch vor ihnen fliehet, oder umgekehrt, von denselben abgestofsen wird und doch sich ihnen nähert. Auch Hr. Faraday legt Gewicht auf diese Erscheinung. Er findet die diamagnetische Abstofsung eines Wismuth-Krystalls unverändert dieselbe, gleichviel ob die magnekrystallische Axe desselben, in Beziehung auf die Polspitzen, eine axiale oder aequatoriale Lage hat. Ich hoffe mit Berücksichtigung der Schlufs-Erörterungen dieser Note, durch den Gebrauch der Waage, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. Ein Paar Beobachtungen, im

Sinne der Faraday'schen Behauptung, mögen aber hier schon ihre Stelle finden.

9. Ich schnitt aus reinem, schön krystallisirtem Wismuth eine parallelepipedische Säule. Ihre Höhe betrug 10^{mm}, und ihre mit den Hauptspaltungs-Flächen zusammenfallenden Basen, waren 6^{mm}5 lang und 4^{mm} breit. Sie stellte sich, den Diamagnetismus der Masse überwindend, entschieden axial und behielt diese Stellung, die eine magnetische genannt werden kann, auch noch nach Entfernung einer der beiden Polspitzen. Wenn die Säule, nach Unterbrechung des Stromes, der zurückgebliebenen Polspitze so genähert wurde, dafs sie sich an dieselbe mit einer Basis anlehnte, so nahm sie nach Wiederherstellung der Verbindung die magnetische Stellung an und wurde zugleich in dieser Stellung mehrere Millimeter weit abgestofsen. Wir müssen uns indefs hüten aus dieser Beobachtung allgemeine Schlüsse zu ziehen, weil der Diamagnetismus rascher mit der Entfernung von den Polen abnimmt, als die magnetische Einwirkung auf die optischen Axen sowie auf die magnekrystallische Axe. Die Behauptung in Beziehung auf die letztgenannte Axe, bestätigt sich darin, dafs die bezügliche Kraft, wenn sie nicht zu stark ist und in Folge der Form des Krystalls diesen in anderm Sinne zu drehen strebt als der Diamagnetismus der Masse, erst bei gröfsererer Entfernung der Polspitzen sichtbar wird.

Ich brachte daher dieselbe Wismuthsäule in der axialen Richtung allmälig immer weiter von der Polspitze, sie behielt ihre magnetische Stellung ganz entschieden noch in einer Entfernung von mehr als 20^{mm}. So lange bei irgend einem Abstande der Säule von der Polspitze noch eine Abstofsung stattfand, müfste, beim Oeffnen der Kette, die Säule der Polspitze sich nähern; wenn, umgekehrt, eine Anziehung einträte, müfste sie von der Polspitze sich entfernen. Bei einem Abstande der Polspitze und der ihr zugewandten Basis der Säule von 6^{mm} trat beim Oeffnen der Kette die fragliche Annäherung noch merklich ein, nahm

dann aber, bis zum Verschwinden, allmälig ab, ohne dafs ein Uebergang von Annäherung in Entfernung wahrgenommen werden konnte.

10. Ich nahm ferner zwei dünne Plättchen Wismuth von etwa 8^{mm} Durchmesser und durch Hauptspaltungsflächen begränzt; ebenso zwei gleiche Plättchen Antimon. An den beiden Enden eines Strohhalms von 50^{mm} Länge befestigte ich durch sehr wenig Wachs nach einander:

1. Die beiden Plättchen Wismuth so, dafs diese auf der Längenrichtung des Strohhalms senkrecht standen.

2. Die beiden Plättchen Antimon in gleicher Weise.

3. Die beiden Plättchen Wismuth so, dafs die Richtung des Strohhalms in die Richtung der Spaltungsflächen fiel.

4. Die beiden Plättchen Antimon wie unter (3) die Plättchen Wismuth.

Es wurden hierauf die beiden parallelepipedischen Halbanker in der Art aufgelegt, dafs ihre Polflächen (67^{mm} breit und 27^{mm} hoch) so weit von einander abstanden, dafs der Strohhalm mit seinen beiden Metall-Plättchen, in seiner Mitte an einem Coconfaden aufgehängt, noch eben frei zwischen denselben schwingen konnte. Die Ebene, in welcher diese Schwingungen stattfanden, lag etwas tiefer als die obern Kanten der Polflächen, und der Coconfaden fiel in diejenige Verticalebene, welche diese Kanten halbirt (in die Meridianebene des Magneten). In den Fällen 1. und 4. stellte sich der Strohhalm mit den Metallstücken in die Meridianebene (axial) *und fand hier eine stabile Gleichgewichtslage;* während eine zweite hier nicht wieder in Betracht kommende und weniger stabile Gleichgewichtslage in der Aequatorialebene stattfand. In den Fällen 2. und 3., also bei einer Vertauschung von Antimon und Wismuth, ergab sich nur *eine* stabile Gleichgewichtslage und zwar in der Aequatorialebene.

11. Sobald ich die erste Beobachtung über die Abstofsung der optischen Axen gemacht hatte, lag der Gedanke nah, zu untersuchen, *ob nicht der Magnetismus auf Kry-*

stallbildung Einflufs hätte. Ich erwartete damals, dafs bei der Ausscheidung der Krystalle aus gesättigten Auflösungen zwischen den Magnetpolen, diese Krystalle sich so bilden würden, dafs diejenige Lage, welche sie freischwebend zwischen den Magnetpolen annehmen und die durch die Abstofsung der optischen Axen sich bestimmt, die vorherrschende wäre; eine Erwartung die gerechtfertigt erscheint, wenn wir die Abstofsung dieser Axen als eine Molecular-Wirkung ansehen, bei welcher jedes kleinste Theilchen schon dieselbe Wirkung erfährt. Die Versuche, die ich damals anstellte, gaben kein Resultat: ich überging sie um so mehr mit Stillschweigen, als ich mir nicht verhehlen konnte, dafs die Bedingungen des muthmafslichen Gelingens derselben nur in geringem Maafse erfüllt waren. Von der Stärke der von Hrn. Faraday entdeckten neuen Wirkung beim Wismuth überrascht, nahm ich, mit Rücksicht auf die leichte Krystallisirbarkeit dieses Metalls, den frühern Gedanken wieder auf, indem ich nun geschmolzenes reines Wismuth langsam zwischen den Magnetpolen erstarren liefs. Nach der Erstarrung zeigte sich, dafs die Ebenen der vollkommenen Spaltbarkeit entschieden vorherrschend nach der aequatorialen Richtung lagen. Nach vielfachen Wiederholungen und Modificationen dieses Versuches stand es ohne Widerrede fest, dafs das erlangte Resultat wirklich dem Einflusse des Magnetismus auf die Krystallisation zuzuschreiben sey. Da es mir indefs nicht gelang, dem erstarrenden Wismuth durch den Magneten eine *einzige* Hauptspaltungs-Fläche in der Aequatorial-Ebene zu geben, so stellte ich, um das erlangte Resultat aufser allem Zweifel zu setzen, die Versuche noch in anderer Weise an.

12. Wenn nämlich eine zwischen den Magnetpolen erkaltende Wismuthmasse wirklich eine solche Structur erhält, in welcher die Hauptspaltungsebene vorherrschend auf der axialen Richtung senkrecht steht, so mufs sie auch, wenn sie, nach der Erkaltung, um die eine verticale Axe frei beweglich aufgehängt wird, in Folge der magnekrystal-

lischen Wirkung, gerade diejenige Lage einnehmen und festhalten, welche sie beim Erstarren hatte, und, umgekehrt, wenn diese Erscheinung eintritt, so ist es ein Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzung.

Ich wählte zuerst eine halbkugelförmige Porcellanschale von 20^{mm} Durchmesser und stellte diese in ein mit Sand angefülltes Gefäfs mit etwas mehr als doppeltem Durchmesser zwischen die beiden grofsen Halbanker, die ihre runden Seiten einander zukehrten [1]). Das Gefäfs wurde durch eine Spiritusflamme erhitzt und dann, nachdem die Kette geschlossen, das geschmolzene noch namhaft über den Schmelzpunkt erhitzte Wismuth in die Porcellanschale gegossen und mit einer Holzkohle überdeckt. Die Erstarrung trat nach 10 — 12 Minuten ein. Die Wismuthmasse wurde, nachdem auf ihr die aequatoriale Richtung auf ihrer obern Fläche durch eine gerade Linie bezeichnet worden war, aus der Porcellanschale herausgenommen und an einem starken Seidenfaden zwischen den Polspitzen so aufgehängt, dafs jene Linie, bei der Drehung um diesen Faden immer in der Horizontalebene blieb. In Folge der symmetrischen Form der Wismuthmasse in Beziehung auf die Umdrehungsaxe konnte die diamagnetische Wirkung keine Drehung hervorbringen und die Gleichgewichtslage hätte sich lediglich durch die Torsion des Seidenfadens bestimmen müssen. Nichts desto weniger aber stellte sich die Wismuthmasse mit grofser Entschiedenheit so, dafs diejenige gerade Linie, welche unmittelbar nach der Erstarrung zur Bezeichnung der aequatorialen Richtung gedient hatte, dieselbe Richtung wiederum erhielt.

13. Um den letzten Versuch zu variiren, höhlte ich eine Holzkohle so aus, dafs die Höhlung ungefähr 6^{mm} breit und etwas mehr als doppelt so lang war. In diese Höhlung wurde wie früher das geschmolzene Wismuth gegossen, dafs etwa nach einer Minute erstarrte und dann aus der Kohle sich, ohne dafs diese versehrt wurde, herausnehmen liefs. Befand sich das Kohlenstück aufser dem Be-

1) Pogg. Ann. Bd. 73, S. 550.

reiche des Magneten, so zeigte sich das gegossene Wismuthstück, ohne magnekrystallische Wirkung, rein diamagnetisch, indem es zwischen den Polspitzen aufgehängt, mit seiner Längenrichtung sich aequatorial einstellte. Befand sich aber dasselbe Kohlenstück, während das geschmolzene Wismuth eingegossen wurde und erstarrte, zwischen den einander möglichst genäherten grofsen Halbankern und zwar einmal so, dafs die Längenrichtung der Höhlung die aequatoriale Lage, das andere Mal so, dafs sie die axiale Lage hatte, so stellte sich das Wismuthstück, horizontalschwebend in seiner Mitte an einem Coconfaden zwischen den Polspitzen aufgehängt, einmal *stark* diamagnetisch, das andere Mal wie ein magnetischer Körper, den Diamagnetismus der Masse überwindend. Zuweilen trat die magnetische Stellung erst bei einem gröfsern Abstande der Polspitzen von einander ein.

Endlich wurden noch dem Kohlenstücke *schiefe* Stellungen zwischen den grofsen Halbankern gegeben und zur Bestimmung derselben, auf dem in der Höhlung desselben gegossenen Wismuthstücke, gleich nach der Erstarrung desselben, die aequatoriale Lage durch Auftragung einer geraden Linie bezeichnet. Wurde dieses Wismuthstück dann herausgenommen und wie früher zwischen den Polspitzen aufgehängt, so stellte es sich weder wie ein magnetischer, noch wie ein diamagnetischer Körper, *sondern nahm entschieden diejenige Lage an, bei welcher die aufgetragene gerade Linie wiederum genau aequatorial gerichtet war.*

Ich ziehe hieraus den allgemeinen Schlufs, dafs eine Wismuthmasse von beliebiger Form, welche zwischen Magnetpolen erstarrt ist, dieselbe Lage, die sie beim Erstarren hatte, auch dann behauptet, wenn sie an einem Faden aequilibrirt aufgehängt, sich um eine verticale Axe frei drehen kann; vorausgesetzt nur, dafs das von der Form abhängige diamagnetische Drehungs-Moment, wenn es entgegengesetzt wirkt, nicht zu grofs ist. Und hieraus folgt weiter, dafs der Magnetismus auf die Krystallisation des erstarrenden Wismuths in der Art einwirkt, dafs es bestimmt wird, den

Ebenen der vollkommenen Spaltbarkeit die aequatoriale Stellung zu geben.

Bonn den 27. März 1849.

VIII. *Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von C. C. Person.*

(Schlufs von S 441.)

(Schlufs von S 441.)

Wärme-Entwicklung bei der Bildung von Legirungen.

Ich habe ermittelt, dafs sich beim Vermischen zweier geschmolzenen Metalle Wärme entwickelt. Ein Glaskügelchen, welches geschmolzenes Blei enthielt, wurde in einem kleinen, durch eine Weingeistlampe geheizten Ofen von Weifsblech in einer festen Temperatur gehalten. In diesem Blei befand sich eine dicke Röhre mit geschmolzenem Wismuth; der Boden dieser Röhre war sehr dünn und wurde durch einen Eisendraht eingestofsen; die Metalle mischten sich nun, und sogleich entstand eine Temperatur-Erhöhung von einigen dreifsig Graden; bald nachher war der Apparat auf seine ursprüngliche Temperatur herabgesunken. Diefs Phänomen ist besonders beim Wismuth und Blei deutlich; beim Wismuth und Zinn dagegen ist die Wärmeentwicklung nur unmerklich.

Man könnte glauben, die bei der Bildung von Legirungen entwickelte Wärme sey das *Product* einer chemischen Wirkung; allein ich glaube nicht, dafs hier eine wirkliche Erzeugung von Wärme stattfindet. Die erstarrten Legirungen haben, nach Rückkehr zur gewöhnlichen Temperatur, dieselbe specifische Wärme wie die sie zusammensetzenden Metalle, d. h. sie verlieren für jeden Grad Erkaltung dieselbe Wärmemenge, welche die einzelnen Metalle verlieren würden; hiernach und da man keine durch eine weitere Erkaltung bewirkte Aenderung des Aggregatzustands

kennt, ist es natürlich anzunehmen, dafs sie dieselbe Gesammtmenge von Wärme enthalten. Nimmt man nun, bei der Temperatur 20°, die Legirung Pb_2 Bi_3 einerseits, und die einzelnen Metalle andererseits, so findet man, dafs man, um die Temperatur 330° zu erlangen, den Metallen 19,570 Wärme-Einheiten und der Legirung nur 15,748, d. h. 3,826 weniger, geben mufs. Hiernach mufs man offenbar, beim Vermischen der Metalle, eine Temperatur-Erhöhung erwarten, weil diese 3,826 Wärme-Einheiten zu viel da sind für die Bildung der Legirung. Um demnach die beobachtete Temperatur zu erklären, ist es nicht nöthig eine Erschaffung von Wärme anzunehmen, sondern nur eine Entwicklung der Wärme, die sich in den einzelnen Metallen im Mehr befand. Was diese Ansicht bestätigt, ist der Umstand, dafs die Temperatur-Erhöhung proportional zu seyn scheint der Wärme, die sich in den Metallen im Mehr befindet. So giebt es für Bi_3 Sn_2 nicht 1 Wärme-Einheit Unterschied in der Legierung und in den Metallen; auch ist die Temperatur-Erhöhung nur wenig merklich.

Diese Wärme, die sich mehr in den einzelnen Metallen befindet, berechnet sich leicht mittelst der Versuche über die von den Metallen und Legirungen abgegebene Wärme. Sey A der Wärmegehalt der Gewichtseinheit einer Legirung zwischen den Temperaturen t und t', welche den Schmelzpunkt einschliefsen, seyen c und C die specifischen Wärmen im starren und flüssigen Zustand, so ist der Wärmegehalt zwischen 330 und 20°:

$$A - C(t - 330) + c(t' - 20).$$

Wendet man dieselbe Formel auf jedes der Metalle an und berechnet den Wärmegehalt eines Gramm dieser Metalle, genommen in den Verhältnissen der Legirung, zwischen denselben Gränzen, so hat man die folgende Tafel:

Legirung.	A.	M	Unterschiede.
$Bi_3\,Pb_2\,Sn_2$	19,969	21,878	1,909
$Bi_2\,Pb\,Sn_2$	21,875	23,411	1,743
$Bi_3\,Pb_2$	15,748	19,570	3,826
$Bi_3\,Sn_4$	25,880	26,756	0,851

Hieraus erhellt: 1) dafs bei gleicher Temperatur die geschmolzenen Metalle mehr Wärme enthalten als ihre Legirungen; 2) dafs die Wärme, welche sich bei chemischen Verbindungen entwickelt, nicht immer durch den Act der Verbindung selbst erzeugt ist; und dafs insbesondere diejenige, welche sich beim Legiren von Blei und Wismuth entwickelt, davon herrührt, dafs die Legirung zu ihrem Bestehen bei derselben Temperatur nicht so viel Wärme gebraucht als die einzelnen Metalle.

Eine wichtige Folgerung, die sich aus vorstehender Tafel ergiebt, ist die, dafs die latente Wärme der legirten Metalle geringer ist als die gesonderten. In der That, da die specifischen Wärmen gleich sind, so mufs sich der beobachtete Unterschied auf die latenten Wärmen werfen. Und da zugleich der Schmelzpunkt eines jeden Metalles in der Legirung erniedrigt ist, so haben wir hierin eine evidente Analogie mit dem, was wir bei nicht-metallischen Substanzen gesehen haben. Das Wasser, wenn es bei 10° gefriert, entwickelt weniger Wärme, als wenn es bei Null gefriert; ebenso entwickelt das Wismuth, wenn es bei 96° gesteht, weniger Wärme, als wenn es bei 267° gesteht.

Freiwillige Zersetzung der Legirungen nach dem Erstarren.

Rudberg hat die Zersetzung der Legirungen vor dem Erstarren studirt; er hat gesehen, dafs in gewissen Legirungen, die Metalle sich während des Erkaltens mehr oder weniger vollständig von einander sondern, indem sie bei verschiedenen Temperaturen gestehen; dafs dagegen in andern Legirungen die verschiedenen Metalle einen gemeinschaftlichen Erstarrungspunkt erreichen. Ich will nun zei-

gen, dafs diese Legirungen, die man für stabil hielt, sich nach der Erstarrung freiwillig zersetzen.

Nehmen wir zuvörderst die d'Arcet'sche Legirung. Der Gang der Erkaltung zeigt, dafs er bis zum Erstarrungspunkt der Legirung sinkt, ohne dafs diese sich zersetzt. Nach der Entbindung der latenten Wärme starr geworden, fährt die Legirung ruhig bis gegen 57° C. fort zu erkalten: dann mit einem Mal steht das Thermometer still und steigt sogar um 1° oder 2°. Das Kügelchen, welches die Legirung enthält, berstet, und es beginnt eine Wärmeentwicklung, welche die Temperatur eben so lange fest erhält, als es zuvor die latente Schmelzwärme that. Die Wärmeentwicklung fährt dann noch sehr lange fort, wie aus der ungemeinen Langsamkeit der Erkaltung hervorgeht; denn in demselben Kügelchen erkaltet dieselbe Masse viel schneller, wenn man sie, nach vollständiger Entweichung der latenten Zersetzungswärme, bis etwa 50° C. erwärmt.

Die Ausdehnung, welche das Kügelchen zum Bersten bringt, ist kein blofser Effect der Wärme, es ist eine Ausdehnung, die nach der Erkaltung anhält. Diefs erhellt daraus, dafs das Thermometer nicht mehr wie zuvor eingeprefst ist, sondern etwas Spielraum hat, was ich beständig beobachtet habe. Wie es scheint nehmen die Metalle, nach der Zersetzung, ein gröfseres Volum ein, als wenn sie verbunden sind. Die Ausdehnungskraft ist grofs genug um einen Cylinder von dünnem Kupfer (*cuivre gratté*) in welches man die Legirung gegossen hat, zu zerreifsen. Weifsblech widersteht aber, und alsdann geschieht die Zersetzung nicht vollständig nach einer blofsen Erkaltung.

Wenn man die geschmolzene Legirung plötzlich, z. B. durch Eintauchen in Wasser, erkaltet, so durchgeht sie die Temperatur 57° und sinkt selbst noch darunter, ohne dafs die Zersetzung Zeit hat einzutreten. Indefs kommt ein Moment, wo die Anordnung der Theilchen zuletzt unverträglich wird mit der stattfindenden Temperatur; alsdann erfolgt die Zersetzung und da sie gewissermafsen zurückgehalten ward, geschieht sie mit gröfserer Energie, d. h. in

einer kürzeren Zeit. Die dann entweichende Wärme verzögert nicht nur die Erkaltung, sondern verursacht eine bedeutende Temperatur-Erhöhung; diese steigt z. B. von 36 auf 70°, so dafs die Legirung, die man anfangs ungestraft anfassen konnte, sich von selbst soweit erwärmt, dafs man sich die Finger daran verbrennt. Es ist ein guter Versuch für Vorlesungen, wenn man mit einem Cylinder von 3 bis 4 Centimeter im Durchmesser arbeitet. Die ersten Personen, die ihn anfassen, können ihn unbeschädigt in die Hand nehmen, dann aber wird er brennend heifs.

Die Thatsche der freiwilligen Erhitzung der d'Arcet'schen Legirung nach der plötzlichen Erkaltung war schon bekannt. Berzelius erklärte sie durch die Annahme, dafs das Innere noch flüssig sey, wenn bereits das Aeufsere erkaltet ist; ihm zufolge ist es die durch die Gestarrung des flüssigen Theils entwickelte latente Wärme, welche das Uebrige wieder erhitzt. Mit einem in die Legirung gesteckten Thermometer hat Warrington gezeigt, dafs sich das Innere wie das Aeufsere erkaltet. Ueberdiefs hat er nachgewiesen, dafs nach der Wärme-Entwicklung eine merkwürdige Aenderung des Gefüges eintritt; der Bruch ist ganz matt, während er zuvor vollkommen glänzend war.

Zum ferneren Beweise einer Zersetzung der Legirung füge ich noch hinzu, dafs die specifische Wärme, nach vollständiger Entwicklung der aus der Zustandsänderung entspringenden Wärme, fast genau die eines Gemenges der drei Metalle ist, während sie zuvor sehr davon verschieden war.

Diese specifische Wärme, welche die Legirung vom Moment der vollständigen Verfestung an bis zur beginnenden Zersetzung besitzt, kann nicht durch die Mengungsmethode gemessen werden. Ich habe sie nach der oben erwähnten Erkaltungsmethode gemessen, nachdem ich durch den Gang des Thermometers ermittelt, dafs sie innerhalb eines Intervalls von wenigstens 30 Graden, von 88° bis 58°, beinahe constant ist. In einem Glaskügelchen, dessen Aequivalent mit dem Thermometer 0,55 war, gebrauchten 67,9 Grm. der

Legirung 239 Sekunden um von 86°,6 auf 58°,7 herabzusinken; 49,4 Grm. Zinn erforderten 205 Sekunden. Diefs giebt für die specifische Wärme 0,0489, sehr verschieden von der Zahl 0,0375, welche man nach der Zersetzung findet.

Die Rose'sche Legirung verhält sich wie die d'Arcetsche. Für ihre specifische Wärme im starren Zustand, nach der Verfestung zwischen 87°,6 und 53°,6, fand ich 0,0491. Nach der Verfestung kam sie auf das Mittel der drei Metalle zurück.

Die Legirungen $Bi_3\ Pb_2$ und $Bi_3\ Sn_4$ sind noch viel weniger stabil als die vorherigen. Diese halten sich wenigstens eine Zeitlang im starren Zustand; allein die Zersetzung von $Bi_3\ Pb_2$ und $Bi_3\ Sn_4$ beginnt bei der Erstarrung selbst oder unmittelbar hinterher. Uebrigens läfst sich die Zersetzung nachweisen, sowohl durch das Bersten der Glaskugel, welches durch die aus der Zustandsänderung hervorgehenden Ausdehnung erfolgt, als auch durch das Steigen des innern Thermometers, nach einer plötzlichen Erkaltung der Legirung, als auch durch die Wärmeentwicklung, welche bei anhaltender Zersetzung stattfindet. Diese Wärmeentwicklung erkennt man daran, dafs, nach der Schmelzung, eine längere Zeit zum Sinken auf die gewöhnliche Temperatur erforderlich ist, als wenn man, nach einmal beendeter Zersetzung, die Legirung, ohne sie zu schmelzen, blofs erhitzt. 56,9 Grm. der Legirung $Bi_3\ Sn_4$ z. B., die bei 135°,3 schmilzt, gebrauchten, sogleich nach der Schmelzung, 723 Sekunden um von 104°,7 auf 33° herabzusinken; als darauf dieselbe Legirung in demselben Kügelchen bis gegen 110° erhitzt wurde, durchlief sie dasselbe Intervall in nur 653 Sekunden, was ein Unterschied von 70 Sekunden ist. Ich habe ermittelt, dafs man nichts dem Aehnliches bei den Substanzen beobachtet, die sich nicht zersetzen. Das Zinn erkaltet nach dem Schmelzen nicht langsamer als nach der blofsen Erhitzung.

Nachdem was wir soeben gesehen, scheint es, dafs die Verbindungen zwischen den Metallen nur eine momentane,

auf gewisse Temperaturen beschränkte Existenz besitzen, wenigstens im starren Zustand; es ist zweifelhaft, ob die Legirungen, nach der vollständigen Erkaltung, für etwas anderes als für bloſse Gemenge zu halten seyen. Die atomischen Verhältnisse, die Farben- oder Elasticitätsänderungen reichen nicht hin zur Entscheidung der Frage. Man müſste Kennzeichen aus der Krystallisation oder aus der specifischen Wärme aufsuchen um gewiſs zu seyn, daſs eine solche Legirung eine wirkliche Verbindung ist.

Specifische Wärme der starren Legirungen im stabilen Zustande.

Hr. Regnault, in seiner Arbeit über die specifischen Wärmen, giebt an, daſs die specifische Wärme der Legirungen, in einem etwas groſsen Abstande von ihrem Schmelzpunkt, genau das Mittel aus den specifischen Wärmen der sie zusammensetzenden Metalle sey. Indeſs nennt er eine Klasse von Legirungen, die von diesem Gesetze abweicht; sie umfaſst die Legirungen, welche gegen 100° oder einige Grade darüber schmelzen; die Wärmecapacität dieser ist viel gröſser als die mittlere. Es ist wahrscheinlich, sagt Hr. Regnault, daſs diese Legirungen eine gröſsere Abweichung zeigen würden, wenn man sie zwischen 0° und 50° untersuchte. Ich habe dieſs geprüft, und übereinstimmend mit dem Ausspruch des Hrn. Regnault gefunden, daſs diese Legirungen bei der gewöhnlichen Temperatur dieselbe specifische Wärme wie ein bloſses Gemisch ihrer Bestandtheile haben.

Es bleibt noch zu ermitteln, was die Ursache der Anomalie sey, welche diese Legirungen zeigen, wenn man ihre specifische Wärme von einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur aus bestimmt. Die groſse Wärmecapacität, welche man dann bei ihnen findet, kommt nicht, wie man wohl glauben könnte, davon her, daſs die Legirung schon einen Theil der latenten Schmelzwärme enthält, sondern davon, daſs sie dem Calorimeter von der aus der Zersetzung entspringenden Wärme abtritt. Man braucht nicht bis zur Schmel-

Schmelzung zu gehen, damit die Wiederzusammensetzung wenigstens theilweis eintrete; vielmehr beginnt diese Recomposition, so wie man eine gewisse Temperatur erreicht hat, und sie macht grofse Fortschritte, wenn man die Legirung z. B. zwei Stunden lang bei einigen Graden unter ihrem Schmelzpunkt erhält. Taucht man sie darauf in das Calorimeter, so entweicht die aus der Zersetzung entspringende Wärme und läfst auf eine ungeheure Wärmecapacität schliefsen.

Ich habe mich überzeugt, dafs der Vorgang ein solcher ist, indem ich die specifischen Wärmen der Legirungen von verschiedenen Temperaturen aus mafs. Die Hauptschwierigkeit dabei war, die Legirungen bis zu recht festen und unter 100° liegenden Temperaturen zu erhitzen. Ich habe zu dem Ende einen kleinen Ofen angewandt, der am Schlusse dieses Aufsatzes beschrieben ist. Es ist leicht diesem Ofen jede beliebige Temperatur zu geben, von 100° an bis zur gewöhnlichen Temperatur. Die Legirung war zu einem Cylinder gegossen, den man mittelst eines Hakens an einem Messingdraht aufhing; manchmal wurde auch ein Thermometer in den Cylinder eingelassen; bisweilen erhitzte man sie im trocknen Ofen, zuweilen, wenn dieser mit Wasser gefüllt war. Die Wärme α, welche während des Acts der Eintauchung verloren ging, wurde wie beim Phosphor berechnet; wenn mit der Legirung Wasser gebraucht ward, nahm man $\alpha = o$ durch Compensation. Folgendes sind die Resultate von sechs Versuchen mit d'Arcet'scher Legirung, deren Schmelzpunkt 96° ist.

Specifische Wärme der d'Arcet'schen Legirung zwischen t^0 und ϑ^0.

	M.	T.	ϑ.	a.	α.	m.	t.	μ.	c.	Dauer.
I.	1170	19,215	24,717	— 49,0	30	846,5	94,9	3,67	0,1054	23′
II.	1150	17,747	22,515	— 54,6	10	1045,8	95,5	1,7	0,0710	26
III.	1200	18,198	22,121	— 54,4	10	663,9	94,0	1,7	0,0690	18
IV.	1050	10,284	14,392	— 335,5	0	1076,9	81,5	0,06	0,0598	28
V.	1140	18,338	19,359	2,7	0	1004,5	50,6	0,03	0,0374	16
VI.	1050	10,634	12,171	66,4	0	1174,8	50,6	0,06	0,0377	25

Beim ersten Versuch gofs man die geschmolzene Legirung in einen Cylinder von Kupferblech (*cuivre gratté*); in die Axe war ein Thermometer gestellt und als dasselbe, nach der Erstarrung, 94° zeigte, brachte man den Ofen in das Bad, welches auf nicht mehr als 95°,2 stieg. Nach Ablauf einer Stunde, als das Thermometer in der Legirung auf 94°,9 stillstand (nach allen Berichtigungen), tauchte man ihn in das Calorimeter. Auf diese Weise hatte man die latente Schmelzwärme entfernt, und die Zersetzungswärme conservirt. Auch erhielt man 7,4 Wärme-Einheiten pro Gramm, während bei dem folgenden Versuch die zuvor erkaltete und darauf wieder bis 95°,5 erwärmte Legirung nur 5,2 Wärme-Einheiten gab. Man gelangt demnach zu dem paradoxen Resultat, dafs ein und derselbe Körper *weniger* Wärme enthält, wenn seine Temperatur *höher* ist. Allein die Wärme-Entwicklung im Moment der Zersetzung erklärt dieses Paradoxon vollkommen.

Der Vergleich der Versuche I und II zeigt evident die Zersetzungswärme; allein er gäbe kein genaues Maafs von ihr, die wenigstens 3 Wärme-Einheiten beträgt. Hier findet man deren nur 2,2, weil die bis 95°,5 erhitzte Legirung, zum Theil die Recomposition erlitten hatte, die durch die Schmelzung vollständig gemacht worden wäre.

Allein selbst bei 81°,5 erfolgte eine theilweise Recomposition; diese beweist der Versuch IV, welcher noch eine ungeheure specifische Wärme giebt. Aus der Erkaltung wissen wir, dafs die specifische Wärme zwischen 88 und 58° nur 0,0489 beträgt; die Versuche V und VI zeigen, dafs sie zwischen 50 und 12° nur 0,0375 beträgt, und dagegen giebt IV zwischen 81,5 und 14 Grad 0,0598! Offenbar war hier Wärme aus der Zustandsänderung vorhanden. Mithin können die vier ersten Versuche nicht das Maafs der specischen Wärme geben; diese kann vom Calorimeter nur von der Temperatur aus gemessen werden, wo die Constitution stabil ist. Wir wissen dafs die Zersetzung gegen 55° geschieht, folglich kann die Wiederzusammensetzung nicht eher beginnen, als bis man sich über diesen

Punkt erhebt. Die beiden letzten Versuche sind gut, weil man mit der Erhitzung nicht über 51° hinausgegangen ist; sie geben eine specifische Wärme, welche wenig abweicht von 0,0356, d. h. von der specifischen Wärme eines Gemenges der drei Metalle im Verhältniſs der Legirung.

Ich gebe hier noch die specifischen Wärmen einiger andern Legirungen, genommen bei verschiedenen Abständen vom Schmelzpunkt; k bezeichnet die specifische Wärme eines Gemenges der Metalle im Verhältniſs der Legirung; τ ist der Schmelzpunkt.

Specifische Wärme der Legirung im starren Zustand.

Legirungen.	τ.	M.	T.	ϑ.	a.	α.	m.	t.	μ.	c.	k.
Bi_3Pb_2	122,4	1198,4	15,196	16,505	− 6,6	0	551,9	99,0	1,7	0,0317	0,03106
do.	122,4	1198,4	14,857	16,180	+12,2	0	551,9	98,6	1,7	0,0316	0,03106
Bi_3Sn_4	135,3	1200,0	14,859	16,507	+66,7	0	516,0	98,6	0,03	0,0450	0,0415
$BiPbSn_2$	145?	1200,0	16,027	16,666	− 5,3	0	592,5	53,1	0,06	0,0429	0,04012
do.	145?	1200,0	18,560	19,095	−10,9	0	492,5	51,7	0,06	0,0417	0,04012

Für die Legirung $Bi\,Pb\,Sn_2$ hat Hr. Regnault zwischen 98° und 10° gefunden

$$c = 0{,}04476;$$

es ist eine Legirung, die sich schon im flüssigen Zustande zersetzt; vollkommen schmilzt sie erst bei 145° und ihre Verfestung ist erst etwas unter 120° vollendet.

Latente Schmelz- und Zersetzungswärme der Legirungen.

Die d'Arcet'sche und Rose'sche Legirung durchlaufen wenigstens einige dreifsig Grade unter ihrem Schmelzpunkt, ohne sich zu zersetzen; es scheint demnach, als könne man ihre latente Schmelzwärme mit dem Calorimeter messen. Ich habe es versucht; allein wenn man die Legirung eine oder zwei Stunden lang bei einigen Graden unter ihrem Schmelzpunkt hält, erfolgt zum Theil die Zersetzung.

Dagegen findet hier die Erkaltungsmethode ihre Anwendung; ich habe mich zuvor versichert, dafs sie ein sehr angenähertes Maafs liefert. Mit 67,9 Grm. d'Arcet'scher Legirung operirend, dauerte die Entwicklung der latenten Wärme 510 Sekunden, während welcher sich die Temperatur von 100°,3 bis 87°,3 veränderte. Um während dieses Intervalls die mittlere Temperatur zu haben, mufs man jede Temperatur mit ihrer Dauer multipliciren und durch die gesammte Zeit dividiren; so findet man 95°. Und da die umgebende Temperatur 13° war, kommt $T = 82°$ für den Temperatur-Ueberschufs; in Folge defs hat man $u = m\,(a^T - 1) + n\,T^b = 0{,}6973$ für die Erkaltungsgeschwindigkeit. Da nun $\Delta t = 510''$, $p = 67{,}9$ Grm., $c = 0{,}0489$, $\mu = 0{,}55$ und $\Delta T = 13°$, so findet man für die latente Wärme;

$$l = \frac{u\Delta t}{p} - \left(c + \frac{\mu}{p}\right)\Delta T = 4{,}496.$$

Bei der Rose'schen Legirung ist die Entwicklung der latenten Wärme nicht so scharf, wie bei der D'Arcet'schen. Gegen 110°, steht das Thermometer einen Moment

still und steigt sogar etwas. Wahrscheinlich geschieht dann eine theilweise Zersetzung; allein fast die Gesammtheit der latenten Wärme entweicht gegen 94°. Mit 58,66 Grm. operirend, sank das Thermometer erst auf 93°, stieg dann auf 94°, und oscillirte nun in der Weise, dafs es 421 Sekunden gebrauchte, um von 93° auf 88°,6 zu sinken, d. h. auf den Punkt, wo die Entwicklung der latenten Wärme beendet ist. Multiplicirt man die Temperatur mit ihrer Dauer, so findet man 93°,16 für die mittlere Temperatur während der 421 Sekunden. Da die umgebende Temperatur 12° war, so kommt $T = 81,2$; überdiefs hat man $p = 58,66$, $c = 0,049$, $\mu = 0,55$, $\Delta T = 4,4$; also $l = 4,687$, ohne Zweifel eine etwas zu kleine Zahl, wegen der theilweisen Zersetzung, die der Entwicklung der latenten Wärme vorausging.

Bei den Legirungen $Bi_3\,Sn_4$ und $Bi_3\,Pb_2$ beginnt die latente Zersetzungswärme sich zur selben Zeit zu entwickeln, wie die latente Schmelzwärme. Es giebt dazwischen keinen Stillstand, und daher ist es unmöglich die latente Schmelzwärme zu bestimmen.

Die latente Zersetzungswärme der d'Arcet'schen und der Rose'schen Legirung läfst sich durch Subtraction bestimmen. Sey A die von 1 Grm. der Legirung zwischen t^0 und t'^0 abgegebene Wärme, τ der Schmelzpunkt, ϑ die Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, C, c', c die specifischen Wärmen zwischen t und τ, τ und ϑ, ϑ und t'; l und λ die latenten Wärmen der Schmelzung und Zersetzung, so hat man:

$$C(t-\tau) + l + c'(\tau - \vartheta) + \lambda + c(t - t') = A:$$

Für die d'Arcet'sche Legirung ist:

$C = 0,03895$; $c' = 0,0489$; $c = 0,0375$
$t = 119$; $\tau = 96$; $\vartheta = 56$; $t' = 20$; $l = 4,496$; $A = 12,539$

also

$$\lambda = 3,148.$$

Für die Rose'sche Legirung findet man angenähert

$$\lambda = 2,8.$$

Wir haben bemerkt (S. 588), dafs die latente Wärme eines Metalls kleiner ist, wenn es bei einer niedrigeren Temperatur erstarrt; wir werden jetzt sehen, dafs diese kleinere latente Wärme sich berechnen läfst durch die Formel

$$(160 + t)\ \delta = l.$$

Wir gehen von dem Satze aus, dafs wenn die Liquidität eines Metalls vergleichbar wäre der des Wassers, des Schwefels und der Salze, ihre specifische Wärme im flüssigem Zustande

$$C = c + \frac{l}{160 + \tau}$$

seyn würde, wo c die specifische Wärme im starren Zustand, l die latente Schmelzwärme und τ den Schmelzpunkt bezeichnet. Demzufolge hätte man

$$\delta = C - c = \frac{1}{160 + \tau}.$$

Bezeichnen wir durch δBi, δPb, δSn diesen Werth für ein Atom Wismuth, Blei und Zinn, so würde die latente Wärme der d'Arcet'schen Legirung seyn:

$$(160 + 96)\left(\frac{3\,\delta Bi + 2\,\delta Pb + 2\,\delta Sn}{3\,Bi + 2\,Pb + 2\,Sn}\right) = 6{,}369.$$

Der Versuch giebt 4,496; allein wir wissen, dafs sich im Moment der Bildung der Legirung (S. 587) 1,909 Wärme-Einheiten entwickeln; zieht man nun diese Gröfse von 6,369 ab, so kommt man auf 4,460 zurück, was wenig von dem beobachteten Resultat abweicht. Hiernach scheint es, dafs die Formel für Metalle gültig sey, sobald die im Moment der Verbindung verloren gehende Wärme in Rechnung gezogen wird.

Diese Bedingung ist übrigens ganz natürlich. Denn bezeichnen wir mit CBi, CPb und CSn die specifischen Wärmen eines Atoms jeder dieser Metalle, berechnet nach der Formel

$$C = c + \frac{l}{160 + \tau},$$

welche für den Fall einer wahren Liquidität gilt, so ist die

Wärme, welche in 1 Grm. der Legirung einen Augenblick vor der Erstarrung vorhanden seyn wird,

$$(160+96)\left(\frac{3CBi+2CPb+2CSn}{3Bi+2Pb+2Sn}\right)=(160+96)\,k$$

sobald die Legirung nichts verloren hätte. Da sie aber 1,909 Wärme-Einheiten entwickelt, so hat man nur $(160+96)\,k - 1{,}909$. Die bei derselben Temperatur im starren Zustand enthaltene Wärme ist $(160+96)\,k$. Die latente Wärme ist der Unterschied zwischen den bei gleicher Temperatur im starren und im flüssigen Zustand enthaltenen Wärmen, also hier $(160+96)\,\Delta - 1{,}909 = 4{,}460$, übereinstimmend mit dem Versuch. Ich bemerke hier, daſs man in der Tafel über die Producte der Atomgewichte in die specifischen Wärmen $c\,Bi = 0{,}45034$ angegeben findet [1]), dieſs ist aber ein Druckfehler, der allgemein in den Lehrbüchern wiederholt wird; es muſs heiſsen 0,41029.

Für die Rose'sche Legirung hat man:

$$(160+94)\,\Delta - 1{,}743 = 5{,}12.$$

Der Versuch giebt 4,69; allein wir haben gesehen, daſs dieser Werth, wegen der bei dieser Legirung vor der Erstarrung eintretenden Zersetzung, die bei 110° einen Stillstand des Thermometers bewirkt, zu gering ist.

Durch dieselbe Formel $(160+t)\,\delta = \lambda$ kann man angenähert auch die latente Zersetzungswärme berechnen. Sie entweicht bei 60°, also ist $t = 60$. Was δ betrifft, so ist es der Unterschied der specifischen Wärmen vor und nach der Zersetzung. Somit hat man für die d'Arcet'sche Legirung

$$\delta = 0{,}0489 - 0{,}0356 = 0{,}0133,$$

woraus

$$\lambda = 2{,}926.$$

Der Versuch giebt 3,148, also beträgt der Unterschied nicht 0,1 des Werthes. Wir nehmen hier die mittlere spe-

1) Hrn. Regnault's Abhandlung, *Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. LXXIII. p.* 62. (Annal. Bd. 51. S. 235.)

cifische Wärme der Metalle als die der Legirung nach der vollständigen Zersetzung.

Die eben vollzogene Rechnung besagt: Wenn die Legirung sich nicht zersetzte, würde die gesammte bei 60° darin enthaltene Wärme seyn: $(160+60) \times 0{,}0489$, allein die zersetzte Legirung enthält bei dieser Temperatur nur $(160+60) \times 0{,}0356$. Die latente Zersetzungswärme ist der Unterschied dieser beiden Gröfsen, also 2,926 Wärme-Einheiten. Bei allen diesen Schlüssen nehmen wir den absoluten Nullpunkt als 160 Grad unter dem gewöhnlichen Nullpunkt an, und, wie man sieht, gelangt man damit zu Resultaten, die mit den Thatsachen übereinstimmen.

Für die Rose'sche Legirung hätte man:

$$\delta = 0{,}0491 - 0{,}03785 = 0{,}01125$$

woraus

$$\lambda = 2{,}475.$$

Die Erfahrung giebt angenähert 2,8, wenn man $l = 4{,}687$ nimmt, wie wir wissen, eine zu kleine Zahl. Nimmt man $l = 5{,}12$, wie die Formel giebt, so kommt $\lambda = 2{,}367$, eine Zahl, die kaum von der oben gefundenen abweicht.

Kurz die Formel $(160+t)\,\delta = l$ ist in gewissen Fällen selbst für metallische Substanzen gültig.

Ueber den Schmelzpunkt der Legirungen.

Poggendorff's Annalen (1847. No. 7, S. 460) enthalten eine bis dahin unveröffentliche Note von Rudberg, nach der man den Schmelzpunkt der Legirungen im Voraus angeben kann. Rudberg nimmt als Princip an, *dafs in einer binären Legirung jedes Metall zwischen seinem und der Legirung Schmelzpunkt eine gleiche Wärmemenge abgebe.* Seyen c' die specifische Wärme eines der Metalle, m' seine Masse in der Legirung, τ' sein Schmelzpunkt, τ der der Legirung, t die Temperatur, so ist für die Senkung dt der Wärmeverlust $m'c'dt$, und zwischen den Gränzen τ und τ' ist er $= m'\int_{\tau}^{\tau'} c'dt$. Für ein anderes Metall ist

er $m'' \int_{\tau}^{\tau''} c''\, dt$. Sind diese beiden Gröfsen gleich und überdiefs c' und c'' constant (oder in einem constanten Verhältnifs) so hat man:

$$m'c'(\tau' - \tau) = m''c''(\tau'' - \tau)$$

eine Relation, die τ d. h. den Schmelzpunkt der Legirung bestimmt.

Rudberg giebt keinen physischen Grund von dem Princip, von welchem er ausgeht; er begnügt sich zu zeigen, dafs die daraus abgeleiteten Resultate mit der Erfahrung übereinstimmen. In der That ist die Uebereinstimmung merkwürdig, allein es ist nicht die Note, welche diefs beweifst, im Gegentheil müfste man aus der Note schliefsen, dafs sie nicht stattfinde. Rudberg, welcher vor den Arbeiten des Hrn. Regnault schrieb, nahm an, dafs die specifischen Wärmen der Metall-Atome unter sich in einfachen Verhältnissen ständen, die um eine Einheit abweichen könnten, dafs sich z. B. die des Wismuths zu der des Zinns wie 2 zu 3 verhielte; diefs entfernt sich aber sehr von der Wahrheit. Ueberdiefs, obwohl er das theilweise Zerfallen der Metalle bei der Gestarrung gewisser Legirungen kannte, ja es zuerst nachgewiesen, hat er es doch nicht immer wahrgenommen. Nun ist klar, dafs die Regel nicht für Legirungen gilt, deren Metalle sich bei verschiedenen Temperaturen trennen und verfesten.

Diefs geschieht bestimmt bei der Legirung *Sn Bi*, welche Rudberg als erstes Beispiel wählt. Er findet $\tau = 136{,}4$; überdiefs hat man für das Zinn $\tau' = 232{,}7$ und für das Wismuth $\tau'' = 266{,}8$ woraus

$$\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{96{,}3}{130{,}4},$$ nicht sehr von $\frac{2}{3}$ abweichend;

und da Rudberg annimmt $\frac{m''c''}{m'c'} = \frac{2}{3}$, so hält er die Regel für bestätigt, aber in Wahrheit ist $\frac{m''c''}{m'c'} = \frac{c''\,Bi}{c'\,Sn} = 1$ beinahe. Mithin bestätigt sich die Regel lange nicht.

Allein ich habe mich überzeugt, dafs die Legirung *Sn Bi* nicht stabil ist. Die beiden Metalle erstarren theilweis getrennt, so dafs die Legirung während einer grofsen Zeit teigig ist, statt einen scharfen Erstarrungspunkt zu zeigen. Um eine wahrhaft stabile Legirung mit recht scharfen Verfestungspunkt zu erhalten, mufs man $Bi_3\ Sn_4$ nehmen. Alsdann ist $\tau = 135{,}3$, wie wir S. 410 gesehen; dann kommt:

$$\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{97{,}4}{131{,}5} = \tfrac{3}{4} \text{ fast, auch fast} = \frac{m'' c''}{m' c'} = \frac{3 c'' Bi}{4 c' Sn}$$

oder gleich dem einfachen Verhältnifs der Atomenzahlen.

Die Rudberg'sche Regel implicirt, dafs man mit Einem Atom von jedem Metalle keine stabile Legirung in atomistischem Verhältnifs erhalten könne. Denn nach dem von Dulong entdeckten, und von Hrn. Regnault von den ihm ungerechterweise zugeschriebenen Ausnahmen befreitem Gesetz hätte man $m'c' = m''c''$, woraus $\tau' = \tau''$; allein man kennt nicht zwei Metalle, die gleichen Schmelzpunkt haben. Diese Folgerung scheint sich zu bestätigen, wenigstens habe ich keine mono-atomische Legirung erhalten können, die stabil gewesen wäre. Das Schnellloth *Sn Pb* ist es bei weitem nicht; statt einen scharfen Erstarrungspunkt zu haben, bleibt es, während eines Intervalls von 76 Graden, teigig. Nach Hinzufügung eines Atoms Zinn, sah ich das Intervall sich verringern; endlich mit 2 Atomen Zinn auf 1 Atom Blei erhielt ich einen recht scharfen Erstarrungspunkt bei 183°,7 des Quecksilberthermometers d. h. 182°,8 des Luftthermometers. Diefs giebt $\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{49{,}7}{143{,}4}$ fast genau das Verhältnifs 1 : 3 oder das Verhältnifs der Atomen-Zahlen; das ist also eine zweite Bestätigung; eine dritte liefert die vorhin studirte Legirung $Bi_3\ Pb_2$, denn man hat $\tau = 122{,}4$ woraus $\frac{\tau' - \tau}{\tau'' - \tau} = \frac{203{,}8}{144{,}4}$, ein Verhältnifs, welches wenig von $\frac{3}{2}$ abweicht.

In erwähnter Note kann man sehen, wie Rudberg seine Regel auf ternäre Legirungen anwendet; aber diese Ausdehnung scheint mir wenig genau.

Erläuterung zur Fig. 6. Taf. I, den Ofen zur Bestimmung der specifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen vorstellend. (S. 593.)

A Der eigentliche Ofen, ein Cylinder von Weifsblech, unten verschlossen, oben einen Deckel mit Luftkissen, und darin eine Tubulatur für ein Thermometer.

b Ein breiter an den Cylinder gelötheter Rand zum Halten und Verschliefsen des Gefäfses *B*; er hat eine Tubulatur für ein Thermometer und zwei kleine Löcher für die Stiele des Umrührers.

Das Gefäfs *B* enthält Wasser von der Temperatur, die man unterhalten will; es ruht auf drei Füfsen in dem Gefäfs *C*. Diefs bildet blofs eine Lufthülle, wenn man nicht über 50 bis 60° erhitzen will; will man darüber hinausgehen, so mufs man etwas Wasser, 1 oder 2 Centimeter hoch, in diefs Gefäfs giefsen.

D Ist ein unten offener, oben verschlossener Cylinder, der einen Mantel um *C* bildet.

L Eine Oellampe, fast umschlossen von einem Kasten um Luftströme zu vermeiden.

Das Brett *P* ruht auf dem Ofen und kann nach Belieben fortgenommen werden.

Man sieht, die von der Lampe gelieferte heifse Luft trifft den Boden des Gefäfses C, und circulirt dann, zwischen diesem und dem Mantel *D*. Das Wasser ist demnach umschlossen von zwei Hüllen heifser Luft oder heifser Luft und Dampf. Die wenige Wärme, die durch diese beiden Hüllen hin entweicht, wird, selbst in der Nähe von 100°, leicht ersetzt durch die, welche die Lampe liefert.

IX. *Beschreibung eines sich selbst registrirenden Barometers, welches innerhalb 24 Stunden, alle 5 Minuten eine Beobachtung aufzeichnet; von G. A. Schultze.*

Das ganze Instrument ist in Fig. 10, Taf. II. dargestellt. Es besteht aus einer Barometerröhre, deren oberer und unterer Schenkel *ab* aus einer 16^{mm} weiten Röhre gebildet ist, wogegen die Verbindungsröhre *c* beiläufig 8^{mm} weit und mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, um zu verhüten, dafs Luftbläschen, im Fall solche beim Transportiren eindringen, nicht in den oberen Schenkel *a* hinaufsteigen können. Auf dem Quecksilber im Schenkel *b* ruht ein Schwimmer *e*, dessen kleinere Hälfte des Gewichts, innerhalb des Quecksilbers, die gröfsere aber sich oberhalb desselben befindet, um den Schwerpunkt des ganzen Gewichts möglichst nahe der Oberfläche des Quecksilbers zu bringen. Der Schwimmer *e* steht durch den Faden *d* mit der Rolle *f* in Verbindung, an deren Axe sich der Zeiger *g* befindet, durch welchen die Veränderungen des Barometerstandes sich im vergröfserten Maafse bemerkbar machen. Am Zeiger *g* ist bei *h* ein Bleistift befestigt, mittelst dessen die Beobachtungen, in Form länglicher Punkte, sich auf der Scale verzeichnen. Das Zeichnen der Punkte geschieht durch den Hebel *i*, welcher durch die Uhr *k* alle 5 Minuten gegen das Blei gedrückt wird, und dieses wiederum gegen die Scale drückt.

Da die Aenderungen im Barometer nach rechts und links geschehen, so sind die Linien durch vertical laufende Striche auf der Scale bemerkt, wogegen die horizontalen bogenförmigen Striche, die einzelnen Stunden bezeichnen. Die Platte *l*, worauf die Papier-Scale, durch die mit 1—8 bezeichnete Federn festgehalten wird, bewegt sich innerhalb 24 Stunden, vermittelst der Uhr, von oben nach unten, wodurch innerhalb 1 Stunde 12 Beobachtungen aufgezeichnet werden. Es wird demnach leicht seyn, sich von den

Barometerständen eines Tages, welche in Zwischenräumen von 5 Minuten stattfanden, genau zu überzeugen. Auf der Scale Fig. 10 ist eine hier im November 1848 mit dem Instrument gemachte Beobachtung bemerkt.

Es ist von gröfster Wichtigkeit, von jeder Barometer-Beobachtung die gewesene Temperatur zu wissen, um die Beobachtung auf 0° reduciren zu können; um diefs zu vermeiden, ist an dem Instrument die Vorrichtung getroffen, dafs jede Beobachtung so gezeichnet wird, als ob solche, bei einer Temperatur von 0° geschehen wäre.

Diese Vorrichtung besteht darin, dafs die Rolle *f*, worüber der Faden *d* geht, aus zwei sich verschieden ausdehnenden Metallen besteht; sie ist aus doppelten Gründen höchst nothwendig 1) um die Correction der Temperatur vermeiden zu können, 2) weil der Einflufs der Temperatur bei dem Instrumente im entgegengesetzten Sinne wirken würde, als bei einem gewöhnlichen Barometer; denn, bei Beobachtungen mittelst gewöhnlicher Barometer, ist der Stand um x Theile zu hoch, wenn die Beobachtung bei erhöhter Temperatur geschah, bei diesem Instrument aber wird durch die Ausdehnung des Quecksilbers der Schwimmer gehoben und dadurch ein niederer Stand gezeichnet werden. Da nun aber die Rolle aus zwei Metallen besteht: so ist die Einrichtung der Art getroffen, dafs durch die Temperatur, die Rolle genau um so viel gröfser, als der Schwimmer durch das Erheben des Quecksilbers, vermittelst der Einwirkung der Temperatur, hinaufgedrückt wird.

Das Instrument kann auch noch der Art verändert werden, dafs das im Instrument stehende Rohr, zugleich als Normal-Barometer verwendet wird; es braucht das Ganze nur mit der hierzu nöthigen Fassung versehen zu werden, wodurch noch der Vortheil erwächst, dafs man in Verbindung mit dem Instrument zugleich ein Normal-Barometer besitzt. Bei der grofsen Ausdehnung jeder einzelnen Linie ist es nicht möglich, der Platte *l* eine solche Breite zu geben, dafs alle Aenderungen des Barometerstandes darauf verzeichnet werden können; weshalb es nöthig ist ein Nor-

mal-Barometer nebenbei oder in Verbindung mit dem Instrument zu besitzen, um es vor der zu machenden Beobtung durch die Schraube *m* einstellen zu können.

Berlin im Januar 1849.

X. *Ein Mittel, die Schwierigkeiten des Studiums der Katoptrik und Dioptrik zu erleichtern; von Schellbach.*

Um eine klare Einsicht in die Wirkungsweise der einfachsten optischen Instrumente zu erlangen, bedarf man hauptsächlich einer genauen Kenntnifs der sogenannten kaustischen Linien und Flächen, welche einem leuchtenden Punkte entsprechen, dessen Strahlen von einem solchen Werkzeuge aufgenommen werden. Die Brennlinien und Brennflächen der sphärischen Spiegel sind fast die einzigen, deren Gleichungen sich durch die bekannten Methoden der analytischen Geometrie entwickeln lassen; aber schon die Brennflächen der einfachsten sphärischen Linsen entziehen sich einer erschöpfenden mathematischen Behandlung gänzlich. Wenn indessen auch die verlangten Gleichungen gefunden wären, so würde es dann immer noch ziemlich schwierig seyn, aus ihnen die Form dieser Flächen und Linien deutlich zu erkennen. Die erwähnten Schwierigkeiten sind dann in der That auch so grofs gewesen, dafs es bis jetzt nur einer sehr geringen Zahl von Physikern möglich war, sich eine völlig deutliche Vorstellung von der Wirkungsweise der Elemente eines optischen Instruments zu verschaffen. Ich selbst hatte schon längst bei meinen Vorträgen über Optik, mit vielem Erfolge einzelne Zeichnungen benutzt, welche den Weg der Strahlen, die von einem Hohlspiegel zurückgeworfen werden, anschaulich machten; indessen waren diese Bilder ohne allen künstlerischen

Werth. Vor mehreren Jahren hatte ich aber das Glück, einen sehr geschickten Künstler, Hrn. Zeichenlehrer Engel, kennen zu lernen, welcher, auf meinen Wunsch, für das hiesige Friedrich-Wilhelms-Gymnasium, eine Reihe optischer Zeichnungen ausführte, die durch ihre Schönheit und mathematische Schärfe die allgemeine Bewunderung meiner wissenschaftlichen Freunde erregten, und, nach ihrem einstimmigen Urtheile, wesentlich dazu beitragen würden, das Studium der Optik zu erleichtern, wenn ihnen eine allgemeinere Verbreitung gegeben werden könnte. Durch diesen Beifall und die günstigen Wirkungen unserer Arbeit, die ich selbst in meinen Lehrstunden beobachten konnte, auf das Lebfhafteste angeregt, haben wir uns entschlossen, ein optisches Zeichenwerk herauszugeben, welches bereits in 21 Platten die Wirkung der ebenen und spärischen Spiegel, der einfachen und achromatischen Prismen, der verschiedenen Arten von Linsen und ihrer Zusammensetzung und auch den Regenbogen ausführlich behandelt [1]).

Um möglichst vielen, die sich für Optik interessiren, eine Vorstellung von diesem Werke zu geben, haben wir diesen so allgemein und weit verbreiteten Annalen die achte Tafel unseres Werkes beigegeben und zugleich den Text mit abdrucken lassen, welcher zur Erklärung dieser Zeichnungen bestimmt ist.

Erklärung der beigelegten Tafel VIII.

Das Dreieck *DEF* der Fig. 1 stellt den Durchschnitt der Ebene des Papiers mit einem geraden dreiseitigen Glasprisma vor, dessen Seitenflächen auf dieser Ebene senk-

1) Das Werk, welches bereitwillig und kräftig von unserem Ministerium der geistlichen Angelegenheiten unterstützt worden ist, wird in drei Heften, jedes Heft zu 7 Platten, noch im Laufe dieses Jahres erscheinen. Der Preis jedes Heftes beträgt 2 Thlr. 20 Sgr. Das erste Heft mit dem zugehörigen Texte, ist bereits erschienen und kann entweder von Hrn. Zeichenlehrer Engel, Kochstrafse No. 64, oder von mir selbst, Friedrichstrafse No. 41, bezogen werden. Später werden wir in öffentlichen Blättern bekannt machen, von welchen anderen Orten unser Werk ebenfalls zu erhalten ist.

recht stehen. Vom leuchtenden Punkte *c* fällt ein Strahlenbüschel *cDv* auf die Seite *DE* dieses Querschnitts des Prismas und erleidet, indem es in die Glasmasse eindringt, eine Brechung. In der Zeichnung ist der Brechungsexponent des Glases als 1,5 angenommen worden. Die gebrochenen Strahlen würden, wenn man sie rückwärts in ihr früheres Medium verlängerte, dort eine Brennlinie bilden, wie aus der Erklärung der Tafel I. bekannt ist. Diese Strahlen erfahren nun an der Seite *DF* des Prismas eine zweite Brechung; aber nur diejenigen, welche zwischen *D* und *l* einfallen, können aus dem Glase in die Luft treten; die übrigen, welche das Prisma zwischen *l* und *F* treffen, erleiden die sogenannte totale Reflexion, wie ebenfalls aus den zur Tafel I. gegebenen Erklärungen erhellt. Die aus der Linie *Dl* austretenden Strahlen sind nach ihrer Brechung rückwärts verlängert worden, und haben auf diese Weise die Brennlinie *Cil* gebildet.

Verfolgt man den Weg zwei nächster Strahlen, wie *cefg* und *ce'f'g'*, so findet man ihren gegenseitigen Durchschnitt nach der zweiten Brechung, die sie bei *ff'* erfahren, auf der Brennlinie in *i*. Hier würde also ein Auge, welches den Strahlenbüschel *fgf'g'* bei *gg'* aufnimmt, den leuchtenden Punkt *c* erblicken. Die Linie *rcsu* giebt die Richtung des auf *DE* senkrechten Strahles an, der also *DE* ungebrochen durchdringt und erst bei *s* eine Brechung erfährt. Der Strahl *ckl* theilt das ganze Strahlenbündel in zwei Theile, von denen nur der eine zwischen *D* und *l* in die Luft austritt, der andere aber, der zwischen *l* und *F* einfällt, durch die totale Reflexion in das Prisma zurückzukehren gezwungen wird, und erst an der Seite *FE*, zwischen *F* und *m*, nach Aufsen gelangen kann. Zwei nächste dieser austretenden Strahlen, wie etwa *mn* und *m'n'* rückwärts verlängert, bilden ebenfalls, durch ihr Zusammentreffen, eine Brennlinie, die *pC'* darstellt. Die Zeichnung giebt noch die Brennlinien *A* und *B* im Umrifs an, welche den Strahlenbündeln *aDx* und *bDy* angehören, die von den Punkten *a* und *b* ausgehen. Ebenso bezeichnen *A'* und

und B' die Brennlinien, welche den vollständig reflektirten Theilen dieser Strahlenbündel entsprechen, die auf der Seite EF des Prismas austreten. Dem Punkte c entspricht freilich in der Wirklichkeit nicht eine Brennlinie, sondern eine Brennfläche sehr verwickelter Art, von welcher die Zeichnung nur einen Durchschnitt darstellt, den eine durch den leuchtenden Punkt gelegte Ebene mit ihr bildet, welche auf den Seitenflächen des Prismas senkrecht steht.

In der Fig. 2 ist nun diese Construction zur Erklärung der Bilder benutzt, welche ein Prisma DEF von dem Objecte abc zeigt. Die Zeichnung giebt nur die Brennlinien an, welche den beiden äufsersten und dem mittelsten Punkte des Gegenstandes angehören. Bekanntlich wird aber jeder Strahl, wenn er eine Brechung erfährt, in eine unzählige Menge von Strahlen zerlegt, von denen die rothen am wenigsten und die violetten am stärksten brechbar sind. Der Strahlenbüschel, welcher von c aus auf das Prisma fällt, wird also nach der Brechung in unzählige viele, verschieden farbige Strahlenbüschel zerlegt, und jedem dieser Büschel entspricht eine besondere Brennlinie. Die Zeichnung stellt in den Linien A, C, B die beiden äufsersten dieser Brennlinien dar, und zwar in den starken Linien die den äufsersten violetten Strahlen entsprechenden und in den schwächeren, welche rechts neben den starken hinlaufen, die den rothen angehörigen.

Für die rothen Strahlen ist das Brechungsverhältnifs 1,50 benutzt worden und für die violetten 1,53. Die durch die Spitze D des Prismas gezogenen sechs Linien bilden die Asymptoten der sechs angegebenen Brennlinien. Der Strahl cd wird, wenn er in das Prisma eindringt, in verschiedenfarbige Strahlen zerlegt, von denen nur der violette di in der Zeichnung angegeben ist. Dieser violette Strahl tritt nun unverändert in i wieder in die Luft und gelangt so in das Auge A_1. Von dem Strahle cf ist aber in der Figur nur der rothe Theil fk beibehalten worden, der, nach seiner zweiten Brechung, ebenfalls unverändert vom Auge A_1 aufgenommen wird. Die Linien iA_1 und kA_1 können

als die Axen von kleinen Strahlenkegeln angesehen werden, deren Spitzen in den Punkten c' und $c_{\prime}$ liegen. Hier erscheinen nun auch dem Auge A_1 zwei gefärbte Bilder des Punktes c, nämlich ein violettes in c' und ein rothes in $c_{\prime}$. Diefs sind aber nur die beiden äufsersten Bilder des Punktes c, welche das Auge beobachten könnte; zwischen beiden würde noch eine unzählige Menge nach der bekannten Abstufung gefärbter Bilder erscheinen. Auf ähnliche Weise zeigen sich in $a'a_{\prime}$ und $b'b_{\prime}$ die Bilder der Punkte a und b. Man übersieht nun leicht, wie von dem Pfeile acb dem Auge A_1 in $a'c'b'$ ein violettes und in $a_{\prime}c_{\prime}b_{\prime}$ ein rothes Bild erscheint. Zwischen beiden liegt eine unzählige Menge anders gefärbter Bilder, welche den übrigen in Farben zerstreuten Strahlen ihren Ursprung verdanken. In der Mitte decken sich alle diese farbigen Bilder und geben, nach den bekannten Gesetzen, ein farbloses Bild, welches aber bei a' und $b_{\prime}$ von farbigen Rändern umsäumt ist, die sich bei a' aus dem Violetten ins Weifse $a_{\prime}$ verlieren und von $b_{\prime}$ bis b' aus dem Rothen ins Weifse übergehen. Ein eben solches an den Rändern gefärbtes Bild des Objectes erblickt das Auge A_2 innerhalb des Prismas. Dafs man durch ein Prisma nicht so unklare Bilder beobachtet, als nach dieser Darstellung vermuthet werden könnte, da doch jeder Punkt unzählig viele Bilder liefert, beruht darauf, dafs alle diese Bilder sehr nahe zusammen fallen, und nicht ein einzelner Strahl, sondern erst ein ganzer Strahlenbüschel ein Bild erzeugen kann. Von dem Strahle ch ist in der Figur nach der Brechung nur der violette Theil hm beibehalten worden. Dieser Strahl erleidet aber bei m die totale Reflexion, gelangt so nach n und von da, durch eine zweite Brechung, zum Auge A_3. Von dem Strahle cg giebt dagegen die Zeichnung nur den rothen Theil gl an, der ebenfalls total nach o reflectirt und dann nach dem Auge A_3 gebrochen wird. Man sieht nun nach dem Vorhergehenden leicht, wie auf der Brennlinie C' dem Auge A_3 in c'' und c_3 ein violettes und ein rothes Bild des Punktes c erscheinen mufs und wie es überhaupt von dem

Pfeile acb in $a''' c''' b'''$ ein violettes und in $a_3 c_3 b_3$ ein rothes Bild erblicken mufs, die dann, auf die bekannte Weise, zu einem einzigen farbig umsäumten Bilde verschmelzen.

Berlin d. 15. April.

XI. *Messung der Brechungsindexe von durchsichtigen Platten und Flüssigkeiten mittelst des gewöhnlichen Mikroskops; von Hrn. A. Bertin.*

(*Compt. rend. T. XXVIII., p.* 447.)

Der Duc de Chaulnes und Sir D. Brewster haben zur Messung der Brechungsindexe mittelst des Mikroskops zwei Methoden vorgeschlagen; allein sie setzen voraus, das Instrument sey mit einer Mikrometerschraube versehen, welche die Verschiebungen desselben genau messen lasse. Diese Messung kann man durch die Beobachtung der Vergröfserungen ersetzen.

Bei festem Objectiv und beweglichem Ocular messe man die drei Vergröfserungen G, γ, g eines Mikrometers, wenn dasselbe erstlich auf der Platte liegt, dann darunter, und endlich, wenn die Platte fortgenommen ist. Die Brechung dieses Glases ist denn gegeben durch die Formel:

$$n = \frac{\gamma}{g} \cdot \frac{G-g}{G-\gamma}.$$

Ist die Platte sehr dick, so thut man besser, sie mit einer anderen Platte von bekannter Dicke und bekanntem Index zu vergleichen; alsdann hat man:

$$\frac{e\left(1-\frac{1}{n}\right)}{e'\left(1-\frac{1}{n'}\right)} = \frac{\frac{1}{g}-\frac{1}{\gamma}}{\frac{1}{g}-\frac{1}{\gamma'}}$$

Der mögliche Fehler beträgt höchstens eine Einheit der der zweiten Decimale. Die beiden Methoden lassen sich leicht auf Flüssigkeit anwenden.

Wenn man bei den Versuchen des Hrn. Brewster, bei denen das Ocular fest und das Objectiv verschiebbar ist, die drei Vergröfserungen g, γ, γ' des Mikrometers bestimmt, für den Fall, dafs der Meniskus zwischen dem Objectiv und einem dünnen tangirenden Glase erstlich leer, dann mit einer Flüssigkeit vom Index n gefüllt, und endlich voll Wasser vom Index n' ist, so würde man haben

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{g-\gamma}{g-\gamma'}.$$

Um die Brechungsindexe von Flüssigkeiten nach dem Brewster'schen Verfahren zu bestimmen, haben die HH. E. Becquerel und Cahours eine ähnliche Formel angewandt.

XII. *Neue empirische Formel für die Spannkraft des Wasserdampfs.*

In Silliman's Journ. Sept. 1848 und daraus im *Philosoph. Magazine* (1849) *Vol. XXXIV. p.* 1 *u.* 98 giebt Hr. I. H. Alexander nachstehende Formel für die Spannkraft des Wasserdampfs für den Fall, dafs sie in engl. Zollen Quecksilber (p) oder in Atmosphären bei 32° (p') ausgedrückt ist, und die Temperatur mit dem Fahrenheit'schen Thermometer gemessen wird:

$$t^0 = 180\sqrt[6]{p} - 105^0{,}13$$

oder

$$t^0 = 317{,}13\sqrt[6]{p'} - 105^0{,}13.$$

Die Abweichungen von den beobachteten Resultaten sind indefs nicht unbeträchtlich, besonders bei den Regnault'schen; besser stimmt die Formel mit den Versuchen des Franklin Institute und denen Dulong's.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

eck Tereck Fl.

Tiflis

Fig

P

d

2 M

3

